

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 14

RECHERCHES
sur les
 β - ALCOYLACROLEÏNES

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le 15 Mars 1932

par M^{me} S. GUILLOT-ALLÈGRE

Pharmacien, Ex-interne des Hôpitaux de Paris

JURY

MM. BÉHAL, *Président.*
SOMMELET, *Professeur.*
DELABY, *Agrégé.*

PARIS

MICHEL PIGELET, IMPRIMEUR

31, Rue Saint-Georges

1932

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 14

RECHERCHES

sur les

β - ALCOYLACROLÉINES

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le Mars 1932

par M^{me} S. GUILLOT-ALLÈGRE

Pharmacien, Ex-interne des Hôpitaux de Paris

JURY { MM. BÉHAL, *Président.*
SOMMELET, *Professeur.*
DELABY, *Agrégé.*

PARIS

MICHEL FIGELET, IMPRIMEUR

31, Rue Saint-Georges

1932

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, ☼, ☼ I.
 P. LEBEAU, Assesseur, O. ☼, ☼ I.
 G. DURSENT, Secrétaire, ☼, ☼ I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, ☼, ☼ I.	Botanique générale.
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ☼, ☼ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ☼, ☼ I.	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ☼, ☼ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ☼, ☼ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ☼, ☼ I.	Chimie analytique.
GORIS, ☼, ☼ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, ☼, ☼ I.	Physique.
DAMIENS, ☼, ☼ I.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ☼, ☼ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ☼, ☼ I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ☼, ☼ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ☼ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ☼, ☼ I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O. ☼, ☼ I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, ☼, ☼ I.
 DÉLÉPINE, O. ☼, ☼ I.
 GUERBET, O. ☼, ☼ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONORAT, ☼, ☼ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ☼, ☼ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ☼, ☼ I.	Minéralogie.
BACH, ☼ I.	Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ☼, ☼ A.	MM. MASCRÉ, ☼ I.	MM. BEDEL, ☼ I.
PICON, ☼ I.	FLEURY, ☼ I.	REGNIER, ☼.
	BACH, ☼ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☼ I., agrégé chargé des T. P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FLEURY, ☼ I. et RÉGNIER, ☼ I., agrégés, chargés des travaux de	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☼ I.	Micrographie.
LEROUX, ☼ I.	Physique.
DEVAL, ☼ I.	Microbiologie.
DELABY, ☼, ☼ A., PICON, ☼ I. et MASCRÉ, ☼ I. agrégés chargés des. .	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☼ I.



A MONSIEUR AUGUSTE BÉHAL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
MEMBRE DE L'INSTITUT ET DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
GRAND OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Témoignage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR RAYMOND DELABY

Professeur Agrégé

à la Faculté de Pharmacie de Paris

*en témoignage
de ma respectueuse reconnaissance*

INTRODUCTION

Parmi les aldéhydes à fonctions éthyléniques qui se rencontrent dans la nature, certains, comme le citral, sont des constituants d'essences végétales, ou dérivent d'alcools éthyléniques que ces dernières renferment (citronellol, rhodinol, etc.). On rencontre également dans certains végétaux des aldéhydes éthyléniques plus simples, comme l'aldéhyde β phénylallylique ou aldéhyde cinnamique, qui existe dans l'essence de Cannelle de Ceylan, et l'aldéhyde β propylallylique, ou β propylacroleïne, que Curtius et Franzen [11] ont trouvé dans les feuilles vertes d'un grand nombre de plantes.

Le but de ce travail a été de fournir une méthode générale de préparation des aldéhydes homologues de ce dernier corps, c'est-à-dire répondant à la formule $R - CH = CH - CHO$, qu'on peut désigner sous les noms d'*aldéhydes β alcoylallyliques* ou de *β alcoylacroleïnes*.

Les principales méthodes générales de préparation d'aldéhydes $\alpha \beta$ *éthyléniques*, existant jusqu'ici, sont la méthode d'aldolisation et déshydratation de Lieben. et la méthode de M. Sommelet.

Dans la première, on traite par différents réactifs (acide sulfurique, carbonate de potassium, potasse caus-

tique, acétate de sodium, suivant les cas) un aldéhyde saturé. Il y a d'abord aldolisation, en α par rapport à l'une des fonctions aldéhydes, puis déshydratation (Lieben [32], Perkin [40], Thalberg [49], Kyriakydes [31]. De sorte qu'à partir d'un aldéhyde de formule $R - CH^2 - CHO$ on obtient :



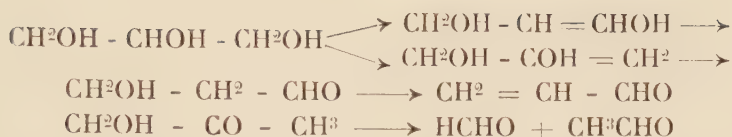
qui est un aldéhyde $\alpha \beta$ éthylénique α alcoylé, ou encore une β alcoylacroléine α alcoylée. Seul, l'aldéhyde acétique fournit de cette manière un aldéhyde linéaire, la β méthylacroléine ou aldéhyde crotonique.

La méthode de M. Sommelet [47], d'autre part, est basée sur la transformation, sous l'influence de divers acides, des diéthers oxydes des glycérols, aboutissant aux α alcoylacroléines :



Ni l'une ni l'autre de ces deux méthodes ne fournissent les aldéhydes $R - CH = CH - CHO$ qui font l'objet de ce travail.

Le premier terme de la série est l'*acroléine*, découverte en 1843 par Redtenbacher, et qui se prépare par déshydratation du glycérol. Les principaux déshydratants utilisés ont été le bisulfate de potassium, l'acide phosphorique, l'acide borique, le sulfate de magnésium anhydre. Une note de Ch. Moureu et A. Lepape [38] résume les multiples essais effectués dans cette direction. Dans cette réaction, on admet le départ d'une molécule d'eau, et la formation de deux glycols monoéthyléniques, qui s'isomérisent ensuite, puis se décomposent, par perte d'une nouvelle molécule d'eau, d'une part en acroléine, d'autre part en aldéhydes formique et acétique :



On aboutit donc à un mélange complexe d'où on extrait l'acroléine par distillation fractionnée.

M. Delaby a tenté [15] d'étendre cette réaction de déshydratation aux α alcoylglycérols dont il avait donné une méthode générale de préparation. Mais la complexité de la réaction ne permet pas d'isoler pratiquement les alcoylacroléines du mélange de très nombreux produits auxquels on aboutit.

Le second terme de la série est l'*aldéhyde crotonique* que M. Delépine [21] a préparé par action de l'acide sulfurique sur le paralaldéhyde. On peut théoriquement considérer cette réaction comme une variante de la méthode de Lieben déjà citée.

Le troisième terme est la β *éthylacroléine*, que M. Delaby a obtenue [16] par oxydation sulfochromique ménagée de l'alcool β *éthylallylique*. Cet alcool dérivait lui-même des produits de pyrolyse des esters formiques de l'éthylglycérol synthétique. Mais en raison du nombre de réactions complexes successivement utilisées, ce procédé d'obtention ne pouvait constituer qu'un mode de formation de l'éthylacroléine, et il fallait renoncer à préparer, d'une manière pratique, par cette méthode, les autres β alcoylacroléines, à partir des α alcoylglycérols.

Enfin la β *propylacroléine*, comme nous l'avons signalé plus haut, a été extraite par Curtius et Franzen [11] d'un grand nombre de plantes vertes. Elle a été d'autre part préparée par réduction formique de l'acide β propylacrylique en présence d'oxyde manganoux (Schimmel [46]).

Récemment M. Bouis [4] a indiqué une méthode générale pratique de préparation des alcools primaires α β éthyléniques, ou β alcoylallyliques, basée sur l'isomérisation des esters des vinylalcoylcarbinols, et dont nous verrons le détail plus loin. Pour passer à la série des aldéhydes correspondants, il fallait mettre au point une méthode d'oxydation qui respectât la liaison éthylénique.

La première partie de ce travail sera précisément consacrée au choix de la méthode d'oxydation convenable. Après des tentatives infructueuses de déshydrogénation catalytique, c'est l'oxydation par le mélange sulfo-chromique qui, dans des conditions bien déterminées, nous a permis d'atteindre le but poursuivi.

Dans la seconde partie, nous passerons en revue la suite des opérations qui conduisent, d'un bromure d'alcoyle et de l'acroléine, à la β alcoylacroléine correspondante, par l'intermédiaire du vinylalcoylcarbinol, puis des bromure et acétate de β alcoylallyle. Nous décrirons les propriétés des aldéhydes β éthyl-, β propyl-, β butyl-, β isoamyl- et β hexyl-allyliques, et nous terminerons en montrant que, comme l'acroléine, ces aldéhydes sont susceptibles de se condenser à leur tour avec des organomagnésiens mixtes, pour fournir des alcools secondaires éthyléniques :



Enfin, dans la troisième partie, nous envisagerons l'origine et le rôle biologique des β alcoylacroléines (β propylacroléine en particulier) en examinant les hypothèses qui ont été formulées à ce sujet.

Je prie Monsieur le Professeur Béhal d'agréer l'expression de mes sentiments respectueux et reconnais-

sants pour l'accueil bienveillant qu'il m'a fait dans son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur Sommelet d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse.

Je suis heureuse enfin de trouver ici l'occasion de manifester à Monsieur Delaby, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, toute la gratitude que je lui garde pour l'inaltérable indulgence avec laquelle il m'a initiée au travail de laboratoire. Il a su faire naître en moi le goût de la recherche, et a bien voulu me confier ce sujet de travail, dans l'exécution duquel il m'a ensuite guidée avec une constante bienveillance. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance profonde et dévouée.

J'adresse également mes très vifs remerciements au Conseil de la Faculté de Pharmacie de Paris, qui a bien voulu m'accorder une subvention, sur les fonds du legs Le Mettais.

PREMIÈRE PARTIE

CHOIX DE LA MÉTHODE D'OXYDATION DES ALCOOLS β ALCOYLALLYLIQUES

I. - Tentatives infructueuses de blocage préalable de la double liaison

On pouvait craindre à priori qu'il ne fût difficile d'oxyder la fonction alcool sans toucher à la liaison éthylénique voisine. Il était donc naturel de songer d'abord à bloquer cette dernière par un hydracide, pour oxyder ensuite l'alcool saturé halogéné, et atteindre enfin l'aldéhyde éthylénique, en libérant la double liaison.

La littérature, à l'époque où nous avons entrepris ces recherches (1926), ne fournissait que des indications incomplètes sur le comportement des hydracides vis à vis de ces alcools. Toutefois Baudrenghien [2] avait montré que l'acide chlorhydrique sec estérifiait soit l'alcool crotylique, soit le vinylméthylcarbinol, en donnant dans les deux cas un mélange des deux chlorures, primaire et secondaire :



Dans les conditions où il opérait, l'hydracide ne semblait pas s'être fixé sur la double liaison.

De plus, avec le vinyléthylcarbinol, il obtenait, par action de l'acide chlorhydrique sec, un mélange présumé des deux esters, dont il ne pouvait extraire qu'un seul. Enfin, par l'acide bromhydrique, il obtenait un mélange indéterminé.

Il était donc à craindre que ce mode de blocage ne fût irréalisable.

De fait, un essai de fixation de l'acide chlorhydrique sec à 0° sur l'alcool β butylallylique ne nous a fourni qu'un mélange difficilement fractionnable (bouillant entre 80° et 87° sous 15 mm.) de chlorures non saturés ; sans pousser plus loin l'étude de cette réaction, nous avons eu recours à l'acide bromhydrique.

Nous avons constaté que la fixation de l'acide bromhydrique sec, à 0°, sur le même alcool, se produisait avec formation d'eau, et aboutissait à un mélange de bromures bouillant entre 170° et 180° à la pression atmosphérique (Bromure primaire : T_{eb} : 163° — 164° — Alcool initial T_{eb} : 178° — Les composés bromés saturés auraient des températures d'ébullition notablement supérieures). Il était donc probable qu'on avait en grande partie affaire à un mélange des deux esters éthyléniques, comme semble le confirmer le dosage du brome effectué sur les portions bouillant au-dessous de 178° :

Trouvé Br %	43,6 et 44,1
Calculé Br % :	
pour $C^4H^9 - CH Br - CH^2 - CH^2OH$.	41,0
pour $C^4H^9 - CH Br - CH^2 - CH^2 Br$.	62,0
pour $C^4H^9 - CH = CH - CH^2 Br \dots$	} 45,2
pour $C^4H^9 - CH Br - CH = CH^2 \dots$	

A la suite de ces essais, nous avons renoncé à bloquer la double liaison en respectant la fonction alcool. Depuis cette époque, plusieurs auteurs ont confirmé ces résultats (M. Bouis [4], Ch. Prévost [41]). Plus récemment, Meisenheimer et Link [36], ont montré que l'action de l'acide bromhydrique sur le vinyléthylcarbinol et l'alcool primaire isomère, fournissent un mélange de 40 % de chlorure secondaire et 60 % de chlorure primaire, à partir de l'alcool secondaire, tandis qu'on obtient 30 % d'ester secondaire et 70 % de primaire, à partir de l'alcool primaire.

II. - Essai de déshydrogénation catalytique en présence de quinone

Les méthodes proposées pour réaliser la transformation des alcools éthyléniques, en aldéhydes peuvent se ramener à deux types : méthodes par oxydation, et méthodes par déshydrogénation.

Catalyse d'oxydation des alcools éthyléniques

Après différents auteurs, Moureu et Mignonac [39] ont réalisé l'oxydation d'un grand nombre d'alcools saturés, par passage de leurs vapeurs, mélangées à une quantité d'air, légèrement inférieure à la quantité théorique, sur amiante argentée, vers 300°. Ce procédé, étendu aux alcools éthyléniques, a permis à ces auteurs de transformer, à la pression atmosphérique, l'alcool allylique en acroléine, avec un rendement de 70 à 75 %. Sous pression réduite, et en employant 70 % de la quantité d'oxygène théoriquement nécessaire, ils transformaient partiellement le géraniol en citral (pas de rendement indiqué).

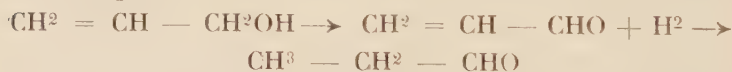
Par la même méthode, Delaby et Dumoulin [20] ont tenté de transformer les vinylalcoylcarbinols en vinylalcoylcétones. Mais, dans quelques conditions expérimentales qu'ils se fussent placés, ils n'ont pu y parvenir. C'est également sans succès que ces auteurs ont tenté de substituer à l'argent l'acide vanadique et le charbon.

Enfin, Delaby [19] n'a réussi ultérieurement à obtenir des traces de vinylalcoylcétone, que par oxydation en présence de noir de palladium, à froid, avec un excès d'oxygène, et dans des conditions bien déterminées.

Cette méthode exigeant la mise en œuvre d'une technique très délicate, nous avons porté de préférence nos essais sur la déshydrogénation catalytique.

Déshydrogénation catalytique des alcools éthyléniques

Sabatier et Senderens (1903) [53] ont montré que par passage d'un alcool, sur le cuivre ou le nickel réduit, dans des limites très étendues de température et de pression, on le dédoublait en aldéhyde et hydrogène libre. Cette méthode, appliquée par eux à l'alcool allylique, leur a fourni, entre 170° et 300°, 50 % environ de la quantité d'aldéhyde saturé correspondant, et seulement des traces d'acroleïne. Ce qui montre que l'hydrogène libéré par la réaction se fixe immédiatement sur la liaison éthylénique :



Bouveault (1908) [5], en opérant sous pression réduite, avec des alcools peu volatils, obtient des résultats contradictoires : A 200°, le géraniol est transformé presque intégralement en citral, tandis qu'au contraire, l'alcool undecylénique est quantitativement transformé en aldéhyde undecylique.

Douris (1913) [24], à 190° sur nickel (réduit de l'oxyde au-dessous de 270°), transforme le vinylisobutylcarbinol en éthylisobutylcétone et en carbure saturé correspondant (isoheptane). Enfin Delaby et Dumoulin (1926) [20], opérant sous pression réduite (sur nickel à 300°), et à la pression ordinaire (sur nickel ou cuivre, à 200°-300°), obtiennent dans tous les cas, à partir des vinylalcoylcarbinols, les cétones saturées correspondantes.

Dans ces conditions, nous nous sommes demandée s'il ne serait pas possible d'améliorer la méthode en fixant l'hydrogène, au fur et à mesure de sa libération, sur une substance appropriée, de manière à empêcher la saturation ultérieure de la double liaison de l'aldéhyde. Nous avons pensé que peut-être la parabenzo-quinone pourrait être utilisable dans ce but, et nous avons d'abord tenté quelques essais avec l'alcool allylique à la pression atmosphérique.

Appareil. — L'appareil utilisé est du type de celui de Sabatier et Senderens [53]. Un ballon de petite capacité (250 cc.) chauffé au bain d'huile, reçoit de temps en temps, par un large tube, de petites quantités de quinone pulvérisée ; dans l'intervalle de ces additions, ce tube est bouché. Par un autre tube surmonté d'une ampoule à robinet, on fait tomber goutte à goutte l'alcool dans le ballon. Les vapeurs produites sortent du ballon par un troisième tube débouchant dans le tube à catalyse, d'un diamètre intérieur de 3 cm. et d'une longueur de 75 cm. environ, chauffé électriquement, et contenant le catalyseur (cuivre réduit) réparti à raison de 26 gr. sur 40 cm. de longueur. A la sortie du tube à catalyse, les vapeurs parviennent dans un ballon refroidi dans la glace et le sel, où elles se condensent.

De nombreux essais ont permis de déterminer les conditions les plus favorables :

1° Il faut faire tomber l'alcool directement dans la quinone chauffée à une température voisine de 150°.

2° Après un chauffage prolongé en présence d'alcool, la quinone se décompose complètement en moussant avec production de substances goudroneuses noires. Pour éviter cet inconvénient, il faut ne pas dépasser 150° et n'ajouter la quinone que par fractions de 5 gr. au maximum.

3° L'arrivée de l'alcool doit être lente (au maximum 6 cc. à l'heure).

4° La température du tube à catalyse ne doit pas dépasser 250°.

Dans ces conditions, l'alcool allylique est transformé en acroleïne avec un rendement de 40 à 45 %, sans formation de propanal.

C'est ainsi que dans une expérience où 20 gr. de quinone et 10 cc. d'alcool allylique étaient mis en œuvre, nous avons recueilli 6 cc. 7 de liquide, qui rectifié fournit :

de 50° à 55° 3 cc. 5 (portion riche en acroleïne)

de 55° à 96° 2 cc 0 (portion riche en alcool allylique)

ce qui correspond à un rendement approximatif de 35 % de l'alcool total, et de 42 % de l'alcool transformé. Dans la portion de tête, l'acroleïne est d'abord caractérisée qualitativement par son odeur, puis par son action sur le réactif de Schiff (réaction de François et Boismenu [30]).

1° On obtient à froid une coloration violet cyclamen qui, en 48 heures vire au bleu indigo foncé ; 2° On fait agir à froid une goutte de produit sur 5 cc. de réactif. On attend 30 minutes. On plonge ensuite le tube dans un

bain-marie bouillant pendant 30 minutes encore. La teinte cyclamen passe au bleu indigo.

D'autre part on recherche le propanal par le procédé de séparation utilisé par Dumoulin [25], et dont le principe est le suivant : Le propanal se combine normalement au bisulfite de sodium en donnant un bisulfitique décomposable ensuite par une solution de carbonate de sodium, à ébullition. Au contraire, l'acroleïne fixe le bisulfite à la fois sur sa fonction aldéhyde et sur sa liaison éthylénique et le composé d'addition, très stable, n'est pas décomposé par une solution de carbonate de sodium bouillante. Enfin, si on opère sur un mélange des deux aldéhydes, ils se comportent individuellement comme s'ils étaient seuls, si bien qu'il suffit de traiter par le carbonate de sodium le bisulfitique obtenu et de distiller, pour recueillir le propanal, entraînable par la vapeur d'eau, tandis que l'acroleïne n'est pas régénérée. Les premières gouttes de distillat donnent une coloration rouge avec le réactif de Schiff, et cette coloration ne vire pas au bleu à 100°.

Cet essai, effectué sur l'acroleïne résultant de la catalyse, nous a montré qu'elle ne renfermait que des traces de propanal.

Il en résulte que la quinone a pu empêcher totalement la fixation, sur la double liaison de l'aldéhyde, de l'hydrogène libéré. Nous avons d'ailleurs pu caractériser, à la sortie du tube à catalyse, l'hydroquinone produite (aiguilles blanches fusibles à 169°).

Il restait enfin à rechercher si la quinone seule ne pouvait pas réaliser la déshydrogénation de l'alcool allylique, sans intervention du catalyseur. Mais l'expérience, effectuée dans les mêmes conditions, en l'absence de cuivre, n'a fourni que des traces infimes d'acroléïne.

Malgré ce résultat positif encourageant, nous avons dû renoncer à préparer par ce procédé les homologues supérieurs de l'acroleïne. En effet, la substitution à l'alcool allylique des alcools β alcoylés oblige à élever la température du mélange de vapeurs (quinone + alcool). Il devient alors de plus en plus difficile, à mesure qu'on s'élève dans la série, d'éviter une décomposition massive de la quinone, et le procédé devient pratiquement inutilisable.

C'est ainsi qu'avec l'alcool β butylallylique (T_{eb} , 179°), on est obligé de chauffer à une température élevée (environ 200°) le ballon contenant le mélange de quinone et d'alcool. La quinone qui, pure, resterait inaltérée jusque vers 240°, se décompose presque entièrement en présence d'alcool à 200°, de sorte qu'il ne parvient dans le tube à catalyse qu'une portion très faible de produit vaporisé. Malgré cela, les quelques gouttes recueillies à la sortie sont constituées par l'aldéhyde non saturé, donnant la réaction de François et Boismenu. Mais jusqu'ici, la méthode ne peut être considérée que comme un mode de formation de ces aldéhydes. Nous comptons d'ailleurs poursuivre ces recherches en effectuant sous pression réduite la même deshydrogénation catalytique.

III. - Mise au point d'une méthode d'oxydation sulfochromique

Parmi les procédés chimiques classiques d'oxydation des alcools, l'emploi du mélange sulfochromique donne de bons résultats avec des alcools non saturés comme le géraniol. De plus, c'est cette méthode qui a déjà permis à M. Delaby [17] d'oxyder l'alcool β éthylallylique. Nous nous sommes donc attachée à améliorer le

rendement (30 %) de l'opération, en étudiant systématiquement l'influence des divers facteurs mis en jeu : Dilution, concentration en bichromate et en acide, températures initiale et finale, durée de l'oxydation.

*Oxydation prolongée, à température élevée,
en milieu dilué*

M. R. Delaby opérait de la façon suivante :

Dans un ballon de 1.000 cc. à large col, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique rotatif, on introduit 10 gr. d'alcool primaire, 500 cc. d'eau environ, et on ajoute progressivement le mélange chromique (15 gr. 20 d'acide sulfurique à 66° B, 11 gr. 4 de bichromate de potassium, 100 cc. d'eau). On chauffe vers 60°-70° en agitant constamment. L'oxydation s'amorce assez rapidement, et l'opération demande à peine deux heures. Après refroidissement, le liquide est épuisé à l'éther ; la solution éthérée est lavée au moyen d'une solution de bicarbonate de sodium, puis séchée sur sulfate de sodium anhydre. Le solvant est éliminé et le résidu rectifié. On ne retrouve pas d'alcool non oxydé. Rt 30 % environ.

Nous avons d'abord soumis cette méthode à quelques essais comparatifs effectués sur l'alcool amylique de fermentation, en tenant compte des indications données par Bouveault [5], qui emploie comme M. Delaby la quantité théorique de bichromate, mais une quantité d'acide notablement inférieure et un volume d'eau plus réduit (pour 10 gr. d'alcool, 11 gr. de bichromate et 9 gr. d'acide en 150 cc. d'eau). L'addition du mélange oxydant est faite à peu près en une heure, et on continue de chauffer, en distillant à mesure l'aldéhyde formé. On obtient ainsi un rendement de 35 %.

La même méthode, appliquée à l'alcool β butylallylique, nous a fourni la β butylacroléïne avec un rendement de 33 %. Le gain réalisé sur la technique de M. Delaby est donc négligeable.

Oxydation rapide, à basse température, en milieu très oxydant

Nous avons alors tenté d'employer au contraire, un mélange beaucoup plus oxydant, en compensant la violence de l'attaque par une durée de réaction plus petite, et une température beaucoup plus basse.

Ainsi, 10 gr. d'alcool β butylallylique sont mis en contact d'un seul coup avec une solution de 30 gr. d'acide sulfurique et 25 gr. de bichromate de potassium (plus du double de la quantité théorique) en 200 cc. d'eau. La température initiale est de 10°. On agite vigoureusement 3 minutes, puis on laisse reposer un quart d'heure. La température monte à 24°, puis redescend. On épuise enfin à l'éther. Le rendement est de 50 % environ. Une grande quantité d'acide accompagne l'aldéhyde.

Toutefois, on est gêné par la difficulté suivante : nous verrons que la réaction se complique de la formation d'un complexe chromique qui constitue un abondant précipité spongieux. Or, cette précipitation ne se produit qu'au bout de deux minutes environ. Si on veut procéder trop vite à l'extraction de l'éther, le précipité du complexe continue de se former dans l'ampoule à décantation, et provoque une émulsion indestructible de l'éther.

Il fallait donc réduire l'importance de cette précipitation accessoire. On y est parvenu en abaissant la tem-

pérature de réaction. Il suffit en effet de refroidir dans la glace le mélange chromique, de façon que la température initiale soit de 5° au maximum. Il faut alors augmenter la concentration en bichromate de potassium (pour 10 gr. d'alcool, 30 gr. d'acide sulfurique, 30 gr. de bichromate et 200 cc. d'eau). On a un rendement de 50 %, et l'épuisement à l'éther est facilité par l'absence du précipité chromique.

IV. - Note sur la préparation des cétones vinyliées

Avant d'oxyder par cette méthode la série des alcools β éthyléniques, nous l'avons appliquée d'abord à l'oxydation des vinylalcoylcarbinols, plus faciles à préparer, et qui nous ont fourni les vinylalcoylcétones $R - CO - CH = CH^2$.

L'oxydation ayant été réalisée dans les conditions indiquées plus haut, on épuise à l'éther le mélange réactionnel, la solution éthérée est séchée, puis distillée au bain-marie pour éliminer l'éther, et le résidu rectifié sous pression réduite. Après que la cétone a distillé, il reste dans le ballon un produit visqueux homogène transparent qui résulte d'une polymérisation partielle de la cétone.

Le *vinylpropylcarbinol* fournit ainsi la *vinylpropylcétone* bouillant à 28° sous 15 mm. (Blaise et Maire 24° sous 10 mm. [3 bis]).

Le *vinylbutylcarbinol* fournit la *vinylbutylcétone* bouillant à 46° sous 14 mm.

Ces cétones se polymérisent rapidement à la température ordinaire et deviennent visqueuses en un ou deux jours. Nous n'avons pu en faire une étude détaillée, d'une part à cause de cette polymérisation et d'autre

part en raison de l'impossibilité d'en dériver facilement des combinaisons solides identifiables.

Blaise et Maire (1908) [3 bis] ont fait l'étude simultanée de quelques cétones chloréthylées et des cétones vinylicées qui en dérivent par perte d'acide chlorhydrique. Les unes et les autres, traitées par l'hydrazine fournissent des alcoyl-3-pyrazolines dont le picrate et la phénylurée ont été décrits. De même la phénylhydrazine fournit les alcoyl-3-phényl-1-pyrazolines. Ces auteurs signalent que ces dérivés s'obtiennent plus facilement et avec un meilleur rendement à partir des cétones chloréthylées qu'à partir des cétones vinylicées. De plus, ces alcoylpyrazolines sont assez aisément décomposables.

Nous n'avons pas réussi à obtenir par la méthode de Blaise et Maire, les pyrazolines correspondant aux propyl- et butylcétones. Cet échec a été depuis confirmé par les recherches de Locquin et Heilmann [33] (1929) qui ont montré que ces pyrazolines ne pouvaient être obtenues que dans des conditions très particulières (distillation sous pression réduite avec rentrée d'hydrogène ou d'azote), faute de quoi elles se décomposent entièrement par oxydation en fournissant un mélange très complexe.

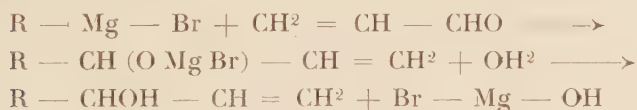
Remarque. — A la même époque (1929) Courtot et Pierron [10] ont montré qu'on pouvait réaliser l'oxydation sulfochromique des vinyléthyl- et vinylpropylcarbinols en vinyléthyl- et vinylpropylcétones. Ces auteurs n'indiquent ni mode opératoire détaillé, ni préparation de dérivés de ces cétones.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION ET ÉTUDE DES ALCOYLACROLÉINES

A. - Vinylalcoylcarbinols

Les vinylalcoylcarbinols, dont l'étude a fait l'objet d'un assez grand nombre de travaux, se préparent par condensation de l'acroléine avec les bromures d'alcoylmagnésium, suivie d'une décomposition par l'eau des composés d'addition formés, selon le schéma :



Pour que les rendements soient satisfaisants, il est nécessaire de prendre les précautions suivantes dont l'importance a été mise en évidence par différents auteurs [15] [25] [4] [41].

1° Faire les deux opérations (préparation du magnésien et condensation de l'acroléine sur celui-ci) très lentement et en solution étherée très diluée.

2° Opérer la condensation à température très basse.

3° Employer de l'acroléine rigoureusement pure. Bouis insiste sur la nécessité de l'absence de disacryle, polymère solide qui forme un léger précipité blanc en suspension dans l'acroléine, et dont la présence, même en très petite quantité, abaisse considérablement le rendement.

4° Employer l'acroléine (dissoute dans l'éther) en quantité inférieure à celle que la théorie prévoit : les meilleurs rendements sont obtenus avec 2/3 de molécule d'acroléine pour une molécule de magnésien. Comme l'a signalé Bouis, la couleur noirâtre du magnésien pâlit quand a été ajoutée la quantité d'acroléine qui ne doit pas être notablement dépassée.

5° Après avoir décomposé par l'eau le composé d'addition, il y a lieu d'épuiser le liquide par l'éther, mais on est gêné par le précipité de magnésie. Pour le dissoudre, on emploie une solution de chlorure d'ammonium (Wohl et Losanitsch [51], Bouis [4]). Bouis fait remarquer que ce dissolvant est préférable à l'acide chlorhydrique, qui, réagissant sur l'excès de magnésium métallique, provoque un dégagement d'hydrogène susceptible de se fixer sur la double liaison. En réalité, cet argument est peu convaincant, d'autant que le chlorhydrate d'ammoniaque est lui-même attaqué par le magnésium, avec formation de chlorure de magnésium, d'hydrogène et d'ammoniaque. Pour rester en milieu neutre, il est donc nécessaire d'ajouter un peu d'acide chlorhydrique. Il faut toutefois éviter un excès d'acide, qui altérerait le vinylalcoylcarbinol, avec formation de produits de queue visqueux, encore mal connus [15].

6° On obtient finalement une solution éthérée très étendue du vinylalcoylcarbinol. Pour en éliminer l'éther,

M. Delaby a montré qu'il fallait employer une colonne rectificatrice très efficace, sous peine d'entraîner des quantités importantes d'alcool (jusqu'à 30 %). Cette précaution peut paraître superflue dans le cas des termes élevés, comme le vinylhexylcarbinol, qui bout à 193°. Toutefois, ces alcools sont encore notablement entraîna-
bles par l'éther malgré l'écart des points d'ébullition.

En tenant compte de ces indications, nous avons d'abord préparé les vinyléthyl-, vinylpropyl-, vinylbutyl- et vinylisoamylcarbinols, avec des rendements de l'ordre de 60 % par rapport à l'acroléine. En s'élevant dans la série le rendement augmente encore : c'est ainsi que nous avons pu obtenir le vinylhexylcarbinol à raison de 94 % par rapport à l'acroléine et de 60 % par rapport au bromure d'hexyle (1).

Vinglisoamylcarbinol

Dans le but de voir si la β isoamylacroléine serait douée d'une odeur agréable, nous avons préparé la série des composés intermédiaires, en partant de l'alcool amylique de fermentation. La condensation de l'acroléine avec le bromure d'isoamylmagnésium nous a fourni un vinyl-isoamylcarbinol évidemment constitué par un mélange,

T_{eb} : 169°-171° sous 760^{mm} $D_4^{14} = 0,836$ R_1 : 59 " ...

(1) Pour le premier terme, le vinylméthylcarbinol, Ch. Prevost [41] obtient un rendement de 60 % par rapport à l'acroléine, en utilisant CH_3Br et en suivant dans leur ensemble les indications précédentes (Condensation en solution très diluée avec refroidissement énergique). Il est curieux de signaler que Claisen et Tietze [9] parviennent à 71 % de rendement, dans des conditions très différentes : condensation à la température d'ébullition de l'éther, l'acroléine étant employée en solution concentrée et en proportion théorique (112 gr. d'acroléine dans 150 cc. d'éther pour 2 molécules de magnésien).

Nous allons décrire en détail la préparation du vinylhexylcarbinol qui, lui non plus, n'avait pas été préparé jusqu'à présent.

Vinylhexylcarbinol

a) Préparation du bromure d'hexyle normal.

Nous nous sommes inspirée de la technique de Kaum et Marvel [54]

Brome	172 gr.
Glace	50 gr.
Eau	140 gr.
Hexanol 1 (T _{ch})	172 gr.
Acide sulfurique à 66°B	85 gr.

Dans un ballon à col court d'un litre, on introduit le brome, la glace et l'eau. On plonge le ballon dans une terrine d'eau glacée, et on l'y maintient en agitant continuellement. On fait barbotter dans le mélange un fort courant d'anhydride sulfureux, jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'excès de brome liquide au fond du ballon. La couleur est passée du brun rouge foncé au jaune orangé. On arrête le courant de gaz, et on agite vigoureusement, jusqu'à coloration jaune clair (il ne doit pas rester d'excès notable d'acide sulfureux). Il faut prendre garde de ne pas refroidir trop énergiquement au début, sans quoi il se forme un précipité pâteux de bromure de sulfuryle.

On ajoute au liquide jaune clair obtenu l'alcool et l'acide sulfurique, puis on relie à un réfrigérant à reflux. On chauffe au bain d'huile, en maintenant une légère ébullition pendant 2 h. 1/2. On laisse reposer 12 heures.

On verse dans le mélange froid 200 cc. d'eau, on décante, on lave à l'eau, puis à l'acide sulfurique, à l'eau

de nouveau, ensuite avec une solution de bicarbonate de sodium à demi-saturation, et enfin à l'eau. Le liquide décanté est séché sur chlorure de calcium et distillé. Nous avons recueilli la portion bouillant de 153° à 158° sous 750 mm. Rendement : 70 %.

b) *Bromure d'hexylmagnésium.*

Magnésium	26 gr.
Bromure d'hexyle	180 gr.
Ether anhydre	Q. S.

Dans un ballon à large col de deux litres, on introduit le magnésium, avec la quantité d'éther anhydre nécessaire à le recouvrir. On adapte un réfrigérant à reflux et une ampoule à brome, de laquelle tombe goutte à goutte le bromure d'hexyle, mélangé à deux fois son volume d'éther anhydre. Pour faciliter le déclenchement de la réaction, on fait tomber une parcelle d'iode, et on chauffe au bain-marie à 37°-40°. On fait arriver seulement quelques gouttes de bromure, puis on attend que la réaction commence. On en est averti quand l'éther se trouble par formation d'un précipité gris. En même temps, un bouillonnement apparaît, qu'on devra entretenir par addition, goutte à goutte, de bromure d'hexyle, en agitant continuellement. On surveille le réfrigérant, qui doit fonctionner à peine. Dès que la réaction s'emballe, on refroidit légèrement le ballon, en enlevant le bain-marie et en le remplaçant par une capsule d'eau froide. On continue, en alternant les réchauffements et refroidissements, de manière à maintenir une faible ébullition régulière. La durée de l'opération est de quatre à cinq heures. On obtient à la fin un liquide trouble gris clair, et au fond du ballon, un léger excès de magnésium. On laisse reposer quelques heures.

c) *Condensation avec l'acroléïne* (1).

Acroléïne fraîchement distillée ..	40 gr.
Ether anhydre	350 cc.
Hydroquinone	0 gr. 50

Cette solution est introduite dans l'ampoule à brome de l'appareil précédent. On plonge le ballon dans la glace et le sel, en agitant, de manière à bien refroidir le magnésien avant de commencer l'addition d'acroléïne. On fait ensuite tomber le liquide goutte à goutte, en agitant très vigoureusement, et en allant très lentement au début (une goutte par minute). La chute de chaque goutte dans le magnésien doit provoquer un précipité blanc jaunâtre immédiat, soluble par agitation. Après une demi-heure, on commence à accélérer le débit de l'arrivée de l'acroléïne, en continuant d'agiter et de refroidir énergiquement (en aucun cas l'éther ne doit refluer du réfrigé-

(1) Baudrenghien [2] a signalé qu'en condensant l'acroléïne avec le bromure de méthyl-magnésium, le rendement passait de 25 % à 50 % lorsqu'on dissolvait dans l'aldéhyde de l'hydroquinone dans la proportion de 1 gr. par molécule. Pour tenir compte de cette remarque, nous avons distillé l'acroléïne et en avons reçu directement 40 gr. dans 350 cc. d'éther anhydre tenant en dissolution 0 gr. 50 d'hydroquinone. C'est cette solution que nous avons utilisée pour effectuer la condensation. On verra plus loin que le rendement en vinylhexylcarbinol est de 94 % par rapport à l'acroléïne. Il ne semble cependant pas qu'on doive rapporter ce nombre élevé à la seule présence d'hydroquinone en quantité notable dans la solution étherée d'acroléïne : M. Delaby (communication particulière non publiée) a obtenu en effet le vinylheptylcarbinol avec un rendement du même ordre en condensant le bromure d'heptyle-magnésium avec une acroléïne distillée depuis plusieurs mois et simplement stabilisée par des traces d'hydroquinone. Il semble donc que les rendements s'améliorent avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone du bromure d'alcyle : des recherches ultérieures détermineront jusqu'à quelle limite cette constatation se trouvera vérifiée. En tous cas le vinylnonylcarbinol n'a été obtenu qu'en faible quantité par M. Delaby [15] au moyen de l'iodure de nonyle-magnésium.

rant). On peut, à la fin, faire arriver l'acroléine assez vite. L'opération dure environ 3 heures. Le liquide s'est légèrement éclairci. On laisse reposer 24 heures.

d) *Décomposition par l'eau.*

On ajoute 30 gr. d'eau et on agite, en refroidissant le ballon dans la glace. On n'observe d'abord rien, puis, au bout d'un temps plus ou moins long, on voit apparaître des flocons grumeleux blancs de magnésie, en même temps qu'un bouillonnement léger se manifeste. L'éther devient blanc laiteux, puis se clarifie peu à peu, à mesure que la magnésie précipite. On commence alors à ajouter un peu de solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque, et on agite. Il se produit un dégagement d'hydrogène. On décante l'éther et on passe le liquide aqueux, épais et trouble, à travers un petit tamis de toile métallique qui retient les débris de magnésium, ce qui évitera leur action secondaire sur le chlorhydrate d'ammoniaque. On ajoute la solution de chlorhydrate d'ammoniaque en quantité suffisante pour mettre en suspension la totalité de la magnésie. On épuise plusieurs fois le liquide aqueux par l'éther, en mettant à part chaque fois la portion intermédiaire d'éther émulsionné, de manière à ne conserver que les liquides éthérés limpides incolores et neutres, qu'on lave deux fois à l'eau. L'ensemble des émulsions mises de côté est seul traité par l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout les pellicules de magnésie séparant les globules d'éther. La séparation de l'éther est alors facile. On décante, on épuise de nouveau le liquide acide par l'éther. Ce deuxième ensemble de liquides éthérés est lavé à l'eau, à la solution saturée de bicarbonate de sodium, puis de nouveau à l'eau deux fois. On obtient une solution éthérée limpide, colorée en

jaune, qu'on réunit au premier liquide étheré incolore mis à part.

La solution étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis distillée lentement avec une colonne de un mètre de long. On termine la distillation sous pression réduite. Les premières gouttes passent à 89° sous 20 mm. Le vinyl-nhexylcarbinol passe à 92° - 96° sous 20 mm. Le rendement est de 94 % par rapport à l'acroléine et de 60 % par rapport au bromure d'hexyle.

On n'a pas lieu de craindre que le carbinol soit souillé de quantités notables d'alcool hexylique (qui sous 20 mm. bouillirait vers 73°), ni de bromure d'hexyle (qui bouillirait vers 70°), ni, enfin, à plus forte raison, d'hexane normal (T_{eb} : 71° sous 760 mm.), ni d'hexène.

Le vinyl-nhexylcarbinol est un liquide incolore, peu mobile, à odeur très pénétrante, rappelant à la fois celle du fromage de gorgonzola et du champignon de couche.

Les constantes sont les suivantes :

T_{eb} : 193° - 194° (corr) ; 92° - 95° sous 20^{mm}. $D_4^{21} = 0,824$
 $N_D^{15} = 1,4382$ R.M. — trouvée : 44,9 ; calculée : 44,6

Analyse : Subst. : 0,1792 ; H^2O : 0,2041 ;

CO^2 : 0,4952.

Trouvé - C % : 75,4 ; H % : 12,6.

Calculé pour $C^9H^{18}O$: 76,0 12,7.

B. - Bromures de β alcoylallyle



Nous avons vu que, en faisant agir les acides bromhydrique et chlorhydrique gazeux secs sur les alcools β alcoylallyliques, on obtenait un mélange des esters des deux alcools isomères, primaire (β alcoylallylique) et se-

condaire (vinylalcoylcarbinol). Il en est de même quand on estérifie les vinylalcoylcarbinols, les proportions relatives des deux esters dépendant des conditions d'estérification. Or, Bouis a montré que l'action du tribromure de phosphore sur les vinylalcoylcarbinols aboutissait exclusivement au bromure d'alcoylallyle correspondant. On a ainsi un moyen de transformer quantitativement l'alcool secondaire en alcool primaire, à la condition de pouvoir hydrolyser l'ester bromhydrique sans isomérisation. Bouis y parvient par l'intermédiaire des acétates de β alcoylallyle, en se basant sur le travail de Prévost [41] qui a constaté qu'un mélange des deux esters bromhydriques fournissait par acétylation uniquement l'acétate d'alcool primaire, ce qui, à fortiori, entraîne la transformation quantitative du bromure primaire en acétate primaire.

Nous avons suivi exactement le mode opératoire donné par Bouis, qui fournit des résultats excellents (rendement : 90 à 95 %). On emploie un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et plongé dans l'eau froide. On y introduit le tribromure de phosphore fraîchement distillé (20 % de plus que la quantité théorique) additionné de quelques gouttes de pyridine. On y fait tomber, goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à brome, un mélange de l'alcool à traiter et de 10 à 15 % (en molécules) de pyridine anhydre. La réaction étant très vive, il importe d'agiter pour éviter un échauffement trop grand. Le rôle de la pyridine est de neutraliser l'acide bromhydrique formé par les traces d'eau toujours présentes, quelques précautions qu'on prenne. A la fin de l'opération, le produit s'est séparé en deux couches, une couche inférieure jaune visqueuse, constituée principalement de phosphite et bromhydrate de pyridine et une couche supérieure limpide, incolore, constituée par le bromure d'alcoylallyle

presque pur. D'après Bouis, il est inutile de rectifier le mélange si on n'a pas en vue la préparation du bromure pur. Il suffit donc de relier à un réfrigérant descendant et de distiller le bromure, soit à la pression ordinaire, soit même sous pression réduite surtout pour les termes supérieurs. Toutefois, dans le cas du bromure d'hexylallyle, qui bout à 105-109° sous 22 mm., nous avons dû séparer par décantation les deux couches liquides à la fin de la bromuration. La couche supérieure séparée a ensuite été fractionnée sous pression réduite. Sans cette précaution, il se produit une décomposition du phosphite de pyridine avec mise en liberté de base qui souille le bromure.

Nous avons ainsi préparé à partir des vinylalcoylcarbinols correspondants, les :

Bromure de β éthylallyle, T_{cb} : 35° sous 25 mm.

Bromure de β propylallyle, T_{cb} : 42°-44° sous 10 mm.

Bromure de β butylallyle, T_{cb} : 62°-64° sous 10 mm.

Ces trois corps avaient déjà été préparés par Bouis.

Bromure de β isoamylallyle.

Le vinylisoamylcarbinol précédemment préparé donne un bromure de β isoamylallyle impur, bouillant à 70°-75° 12 mm.

Bromure de β hexylallyle

C'est un liquide incolore peu odorant.

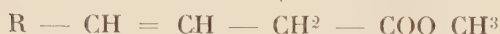
T_{cb} : 105°-110° sous 22 mm. $D_4^{15} = 1,073$

$N_D^{15} = 1,4690$ R. M. trouvée : 53,2 ; calculée 51,9

Analyse : Subst : 0,2640 ; BrAg : 0,2388

Br % - trouvé : 38,5 ; calculé pour $C^9H^{17}Br$: 38,9

C. - Acétates de β alcoylallyle



Suivant la méthode de Bouis qui donne d'excellents résultats, on chauffe à l'ébullition, au bain de paraffine, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, une solution, faite dans l'acide acétique cristallisable d'acétate de sodium récemment fondu et broyé au mortier (deux fois la quantité théorique). Dès que le mélange bout, on y fait tomber goutte à goutte le bromure. Quand tout a été ajouté, on prolonge le chauffage une demi-heure, puis on laisse refroidir. On étend d'eau, pour dissoudre l'acétate et le bromure de sodium. On décante la partie supérieure et on épuise le liquide aqueux par l'éther. Cet éther, lavé à l'eau, est réuni à l'acétine. On lave l'ensemble, avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, et on sèche sur chlorure de calcium. On distille l'éther et on rectifie sous pression réduite.

Nous avons ainsi obtenu les acétines suivantes :

Acétate de β éthylallyle T_{cb} : 149°-151° sous 760 mm.

Acétate de β propylallyle T_{cb} : 67°-69° sous 20 mm
(Bouis : 171°-173° sous 760 mm.).

Acétate de β butylallyle T_{cb} : 83°-86° sous 16 mm. (Bouis 192°-194° sous 760 mm.).

Acétate de β isoamylallyle

Liquide à odeur agréable bouillant de 87° à 94° sous 11 mm.

Acétate de β hexylallyle



Préparé par action de 82 gr. d'acétate de sodium et

100 gr. d'acide acétique sur 105 gr. de bromure d'hexylallyle. C'est un liquide mobile, à odeur fine de fruits.

T_{eb} : 118°-122° sous 20 mm. $D_4^{18} = 0,823$
 $N_D^{18} = 1,4110$ R.M. trouvée : 55,6 Calculée : 55,2

Indice de saponification

Trouvé $CH^3-COO\%$: 30,7. Calculé pour $C^{14} H^{20} O^2$: 32,0

D. = Alcools β alcoylallyliques



La saponification des esters acétiques se fait très facilement avec d'excellents rendements en chauffant, comme l'indique Bouis, les acétates en question avec un excès de solution aqueuse de soude caustique, en présence d'alcool méthylique, qui facilite la réaction en augmentant les solubilités réciproques. On opère dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On chauffe au bain d'air une heure, en maintenant une ébullition régulière. On laisse refroidir, on décante, on épuise le résidu aqueux à l'éther, lave à l'eau, et sèche la solution étherée sur sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther, puis fractionne le résidu sous pression réduite.

Nous avons ainsi obtenu les alcools suivants :

Alcool β éthylallylique T_{eb} : 138°-139°.

Alcool β propylallylique T_{eb} : 158°-160°.

Alcool β butylallylique T_{eb} : 177°-179°.

Le rendement global à partir des vinylalcoylcarbinols est de 50 à 53 %.

Alcool β isoamylallylique

Liquide à odeur douce légèrement écœurante.

T_{eb} : 88°-91° sous 12 mm. D_4^{20} : 0,840

Le rendement global à partir du vinylisoamylcarbinol est de 53 %.

Alcool β hexylallylique



Préparé par action de 35 cc. de lessive de soude, 25 cc. d'eau et 50 cc. d'alcool méthylique, sur 62 gr. d'acétine. On obtient 46 gr. d'alcool primaire.

Le rendement global à partir du vinylhexylcarbinol est de 50 %.

C'est un liquide peu fluide, à odeur de fruits fade légèrement écœurante.

T_{eb} : 108°-110° sous 17 mm. D_4^{20} : 0,845

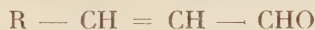
N_D^{15} : 1,4476 R. M. trouvée : 45,3 calculée 44,6

Analyse : Subst : 0,1833 ; H²O : 0,2092 ; CO² : 0,5092

Trouvé C % : 75,8 H % 12,7

Calculé pour C⁹H¹⁸O : 76,0 12,7.

E. - β Alcoylacroléïnes ou Aldéhydes β alcoylallyliques



Préparation

Nous avons vu, qu'après différents essais, nous avons réalisé l'oxydation sulfochromique des alcools β alcoylallyliques dans les conditions suivantes :

Dans un ballon à large col de 1 litre, on a une solution de 30 gr. de bichromate de potassium et 30 gr. d'acide sulfurique, en 200 cc. d'eau. On refroidit dans la glace jusqu'à + 5° (on ne peut refroidir davantage sans amorcer une cristallisation). A ce moment, on verse d'un coup un mélange de 10 gr. d'alcool éthylique et 10 gr. d'eau fortement émulsionné. On agite vigoureusement, en maintenant le ballon dans la glace. Il y a brunissement très rapide et échauffement. On surveille le thermomètre

et, dès que la température, après avoir atteint son maximum (environ 20°), commence à redescendre, on cesse de refroidir et on épuise à l'éther. La durée de l'oxydation est ainsi de 2 à 3 minutes. La solution éthérée brune obtenue est lavée à l'eau, à la solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau de nouveau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et rectifie sous pression réduite.

En opérant ainsi on n'obtient presque pas de précipité brun noirâtre goudronneux, pour les aldéhydes éthyl-propyl- et butyl-allyliques, tandis que si on opère à une température un peu supérieure, il se produit un abondant précipité qui gêne l'extraction à l'éther. Il semble toutefois que le rendement n'en soit pas beaucoup diminué.

Avec les termes supérieurs (isoamyl-, hexylacroleïne) on ne réussit pas à éviter cette précipitation. C'est ainsi que l'oxydation de 20 gr. d'alcool β hexylallylique, dans les conditions précédentes, la température initiale étant de + 7°, fournit un précipité de dérivé chromique de 11 gr., et que le rendement en aldéhyde est de 48 %. Si la température initiale est +4°, on a seulement 3 gr. 25 de précipité et un peu plus d'aldéhyde (50 %). Mais à cette température très basse, la réaction s'effectue difficilement, et ne se termine en réalité que dans l'ampoule à décantation, à la température ordinaire. Il est donc préférable dans le cas des termes élevés de ne pas refroidir au-dessous de +6° à +7°. Au contraire, la réaction d'oxydation est instantanée même à +3°, +4° dans le cas des alcools β éthyl- et β propylallyliques.

Aldéhyde β éthylallylique

(β éthylacroléïne ; penten-2-al-1)



$T_{cb} : 125^{\circ}$ (corrigé) $D_4^{21} = 0,860$

$N_D^{21} = 1,4350$ R.M. trouvée : 25,5 ; calculée : 24,9

Cet aldéhyde avait déjà été obtenu par M. Delaby [17], qui donnait les constantes suivantes :

$T_{cb} : 126^{\circ}-130^{\circ}$ $D_4^0 = 0,867$ $D_4^{15} = 0,854$

$N_D^{14} = 1,4387$ R.M. trouvée : 25,85

Aldéhyde β propylallylique

(β propylacroléine ; hexèn-2-al-1)

$CH^3-(CH^2)^2 - CH = CH - CHO$

$T_{cb} : 150^{\circ}$ (corrigé) $D_4^{21} = 0,861$

$N_D^{21} = 1,4390$ R.M. trouvée : 30,0 ; calculée : 29,5

Cet aldéhyde est celui que Curtius et Franzen [11] ont extrait des parties vertes de nombreux végétaux (voir p. 57), et pour lequel ils indiquent les constantes suivantes :

$T_{cb} : 47,5 / 17 \text{ mm}$ $D_4^{17,9} = 0,847$

$N_D^{17,9} = 1,4460$ R.M. trouvée : 30,87

D'autre part Schimmel [46] a pu caractériser la β propylacroléine dans le produit issu de la réduction catalytique de l'acide β propylacrylique par l'acide formique, en présence d'oxyde manganeux chauffé à 350° (1).

A partir du produit brut de cette réaction ($T_{cb} : 46^{\circ}-60^{\circ}/4 \text{ mm.}$) l'auteur a réussi à préparer la semicarbazone ($T_f : 172^{\circ}-173^{\circ}$) et la m. nitrobenzoylhydrazone de la β propylacroléine. Cette dernière combinaison azotée, après quatre cristallisations, était fusible à la température indiquée par Curtius et Franzen ($T_f : 167^{\circ}-168^{\circ}$). Mais l'aldéhyde lui-même n'a pu être isolé.

D'autre part l'acide β propylacrylique, matière première de la préparation de l'aldéhyde, n'est pas aisément accessible. Schimmel, dans le même travail, l'obtient par oxydation chromique de l'hexèn, 3 ol, 1 (contenu lui-même à l'état d'ester phénylacétique dans l'essence de menthe poivrée japonaise) qui se transpose en s'oxydant. Mais aucun rendement n'est indiqué dans ce mémoire.

Pour toutes ces raisons, cette préparation de la β propylacroléine ne peut être considérée que comme un mode de formation.



Les aldéhydes suivants n'avaient pas encore été préparés :

Aldéhyde β n. butylallylique

(β butylacroléïne ; heptèn-2-al-1)



$$T_{\text{eb}} : 165^{\circ}\text{--}167^{\circ} \quad D_4^{17} = 0,864$$

$$N_D^{17} = 1,4468 \quad \text{R. M. trouvée : } 34,7 ; \text{ calculée : } 34,1$$

Aldéhyde isoamylallylique

(β isoamylacroléïne ; méthyl-6-heptèn-2-al-1)

Produit brut préparé à partir de l'alcool amylique de fermentation.

$$T_{\text{eb}} : 76^{\circ}\text{--}79^{\circ} / 13^{\text{mm}} \quad D_4^{17} = 0,871$$

Aldéhyde β n. hexylallylique

(β n. hexylacroléïne ; nonèn-2-al-1)



$$T_{\text{eb}} : 100^{\circ}\text{--}102^{\circ} / 21^{\text{mm}} \quad T_{\text{eb}} : 115^{\circ}\text{--}117^{\circ} / 35^{\text{mm}} \quad D_4^{21} = 0,898$$

$$N_D^{15} = 1,4414 \quad \text{R. M. trouvée : } 42,7 ; \text{ calculée : } 43,3$$

Remarque : Tandis qu'on trouve la même exaltation de la réfraction moléculaire ($\Delta = +0,5$ à $+0,6$) pour les β éthyl-, β propyl-, et β butyl-acroleïnes, il y aurait diminution dans le cas de la β n. hexylacroleïne. Ce résultat ne peut s'expliquer que par l'instabilité du produit. Cet aldéhyde semble en effet s'oxyder et se transformer (vraisemblablement par cyclisation et polymérisation), avec une grande rapidité. (Voir plus loin : p. 52).

Propriétés organoleptiques des β alcoylacroléïnes

Tous ces aldéhydes possèdent un pouvoir lacrymogène caractéristique, quand leurs vapeurs sont disséminées dans l'air (ce qui se trouve réalisé quand on les prépare). Au contraire quand ils sont liquides ils semblent dépourvus de cette propriété (sauf l'éthyl-acroléïne à un faible degré), ce qui s'explique par la rapide croissance des points d'ébullition, de l'acroléïne (53°) à l'hexylacroléïne (195°).

D'autre part, si on dépose une goutte d'aldéhyde dans le creux de la main, qu'on frotte vigoureusement l'une contre l'autre les paumes sèches des deux mains, et qu'on inhale, on perçoit une odeur très suffocante (rappelant celle du formol) avec les β éthyl-, β propyl- et β butylacroléïnes. L'essai est négatif avec la β isoamyl- et la β hexyl- (Cet essai est positif avec le citronellal, négatif avec le citral).

Enfin l'odeur des liquides, simplement piquante avec l'éthylacroléïne, devient plus agréable avec la propyl- : en petites quantités, elle rappelle alors celle des feuilles d'épinard froissées ou des haricots verts. L'odeur devient plus fine avec la β butylacroléïne pour s'alourdir en devenant légèrement écœurante avec l'isoamyl-. Quant à la β hexylacroléïne elle a une odeur composite qui évoque celle des fruits verts avec un fond assez suave rappelant les esters amyliques.

Action du réactif de Schiff

Alors que tous les aldéhydes saturés colorent le réactif de Schiff à froid ou à chaud en rouge (la teinte allant du rouge cerise au rouge pourpre, suivant les aldéhydes),

seul l'aldéhyde formique donne une coloration rouge violacé.

D'autre part l'acroléine donne une coloration violette à froid, virant au bleu indigo (Réaction de François et Boismenu [30]). Comme les alcoylacroléines se comportent presque exactement de la même manière, nous allons décrire en détail les colorations obtenues dans chaque cas.

Nous employons un réactif de Schiff fraîchement préparé à partir d'une solution aqueuse au 1/200^e de fuchsine, dans laquelle on fait barbotter un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à décoloration. Le liquide est ensuite agité vigoureusement dans un récipient de grande capacité pour chasser l'excès de gaz dissous. On obtient de cette manière un réactif extrêmement sensible.

Action des aldéhydes saturés (sauf l'aldéhyde formique) (1 goutte d'aldéhyde dans 2^{cc} de réactif). Coloration rouge cerise à froid, non modifiée à 100°. Si on abandonne 48 h., le liquide devient plus pâle, en même temps qu'il se forme un léger dépôt rouge violacé.

Action de l'aldéhyde formique. — Rouge vif à froid par transparence, les parois étant colorées légèrement en rouge violacé. A 100° la teinte fonce sans se modifier. Les parois, d'abord violettes, commencent à se teinter en bleu au bout d'un quart d'heure. Enfin, après 48 heures à froid, le liquide est violet foncé homogène.

Action de l'acroléine. — Coloration violette à froid sans coloration rouge préalable. Pas de modification immédiate de couleur par chauffage. En une demi-heure, passage au bleu violet foncé. Même couleur à froid après 48 h. Comme l'acroléine est soluble dans l'eau, la matière colorante formée reste dissoute, et le liquide, même après 48 h., est uniformément bleu violacé.

Action de la β éthylacroléine. — Coloration rouge groseille, se développant lentement à froid et passant peu à peu au rouge cyclamen. A 100° passage lent au violet franc (5 à 10 minutes), puis au bleu violacé (30 minutes). Les parois qui étaient rouge violacé à froid deviennent après 30 minutes à 100° bleu sombre verdâtre, avec des trainées franchement vertes. Après 48 h., coloration inchangée, mais le liquide s'est en grande partie décoloré, et la matière colorante est rassemblée avec l'aldéhyde, en quelques gouttes non miscibles à l'eau.

Action des β propylacroléine, β butylacroléine, β isoamylacroléine. — Elles se comportent de la même manière que l'éthylacroléine. Mais après 48 h. le liquide est totalement incolore, toute la coloration (bleu intense) étant rassemblée en quelques gouttes.

Action de la β hexylacroléine. — Même comportement, mais la coloration initiale est violette et la teinte finale d'un bleu intense violacé.

Il nous a paru intéressant de comparer ces colorations avec celles que donnent le citral et le citronellal.

Action du citral. — Violet, très légèrement cyclamen à froid, sans coloration rouge initiale. A 100° virage rapide au bleu indigo. Les parois d'abord violettes passent au bleu, puis bleu-vert, avec des trainées vert franc, puis vert bouteille, et enfin brun terre de Sienne brûlée.

Action du citronellal. — Violet franc à froid, sans coloration rouge initiale. A 100° virage rapide au violet-bleu. Les parois sont de la même teinte (violet bleu sans traces vertes ni brunes). Après 48 h. même couleur violet-bleu, rassemblée en une gouttelette au-dessus du liquide incolore.

Après 48 h. le bleu-indigo du citral est plus vert que tous les bleus donnés par l'acroléine et ses homologues, ces derniers étant eux-mêmes moins violets que le violet-bleu du citronellal.

Enfin il faut noter que la teinte après 48 h. est toujours plus vive si on n'a pas chauffé que si on a chauffé.

Il est intéressant de remarquer que M. Sommelet a signalé [47] que l' α propylacroléine donnait avec le réactif de Schiff une coloration rouge violacé.

Action de divers réactifs

Nitrate d'argent ammoniacal.

A une solution de nitrate d'argent à 10 % on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité, puis quelques gouttes d'alcoylacroléine et on chauffe. L'argent est réduit et se dépose sur les parois.

Cette réaction réussit avec les cinq aldéhydes étudiés.

Bisulfite de sodium.

Par action du bisulfite de sodium à basse température (8° à 10°) on n'obtient par agitation aucun précipité. Le liquide est trouble et mousseux. Il semble qu'une combinaison se fasse mais qu'elle reste dissoute.

A partir de la butylacroléine seulement, nous avons réussi à isoler un précipité. Mais ce produit était très soluble dans l'eau et n'a pu être purifié par recristallisation. Le dosage du soufre dans ce produit brut impur semble indiquer qu'il s'agit d'un bisulfite normal, à une seule molécule par molécule d'aldéhyde.

Il est à noter que M. Sommelet a obtenu des combinaisons bisulfittiques également solubles dans l'eau avec les α alcoylacroléines [47].

Rappelons aussi que 2 molécules de bisulfite se com-

binent à 1 molécule d'acroléine : les cristaux formés après quelques jours, dissous dans l'eau et mis à cristalliser dans le vide sulfurique ont la composition $C^3H^6 O^7 S^2 Na^2, 4H^2O$ [43].

Oximes et Aldazines. — Nous n'avons pas réussi à obtenir les oximes ni les aldazines des β alcoylacroléines, en suivant les modes opératoires indiqués par M. Delépine pour la préparation des dérivés correspondants du dimère de l'aldéhyde crotonique [22].

Semicarbazones

M. Delaby [17] a obtenu la semicarbazone de l'éthylacroléine par la méthode mise au point par Douris pour l'aldéhyde crotonique [24]. On ajoute peu à peu une solution de 0 gr. 70 d'aldéhyde crotonique dans 3 cc. d'alcool à 95°, à une solution refroidie dans la glace et le sel de 1 gr. 11 de chlorhydrate de semicarbazide et 1 gr. 36 d'acétate de sodium hydraté dans 5 cc d'eau, de manière que la température reste inférieure à 12°. On essore immédiatement le précipité blanc obtenu. On le dissout dans l'alcool à 50 % bouillant et on laisse cristalliser par refroidissement. On obtient la semicarbazone pure, en paillettes nacrées feutrées bien blanches.

Nous avons obtenu de cette manière les semicarbazones suivantes .

Semicarbazone de la β éthylacroléine.

Paillettes nacrées, brillantes, soyeuses

T_f : 180° corr. (en tube ouvert)

Analyse : N % trouvé : 29,0

Calculé pour $C^6H^{11}ON^3$: 29,8

La semicarbazone préparée par M. Delaby fondait à 177°-178°. Le mélange de sa semicarbazone et de la nôtre

fond à 178°-179°. Les deux produits sont donc identiques.

Semicarbazone de la β propylacroléïne.

Paillettes nacrées brillantes

T_f : 175°-176°

Analyse : N % trouvé : 26,6

Calculé pour C⁷H¹³ON³ : 27,1

Ce dérivé nous semble permettre une identification plus sûre de la propylacroléïne que la paranitrophenylhydrazone de Curtius et Franzen sur laquelle nous reviendrons plus loin. Cette semicarbazone a déjà été préparée par Schimmel [46] T_f : 172°-173°.

Semicarbazone de la β butylacroléïne.

Belles paillettes nacrées

T_f : 169°

Analyse : N % trouvé : 24,7

Calculé pour C⁸H¹⁵ON³ : 24,8

Semicarbazone de la β isoamylacroléïne. — Le radical isoamyle correspondant à l'alcool de fermentation, ce produit n'a pas été analysé. T_f : 179°.

Semicarbazone de la β hexylacroléïne.

Préparée avec l'aldéhyde très frais, elle se présente sous forme d'une masse grumuleuse difficilement soluble dans l'alcool à 50 % bouillant, cristallisant par refroidissement en paillettes moins belles que les précédentes. Le produit ne peut être parfaitement purifié.

T_f : 160°-161°

Analyse : N % trouvé : 19,5

Calculé pour C¹²H¹⁹ON³ : 21,3

Il est à noter que ces semicarbazones ne se conservent sans altération qu'à la condition d'être bien sèches.

Paranitrophénylhydrazones

Nous avons préparé par la méthode de Curtius et Franzen [11] le dérivé correspondant à la β propylacroléïne.

Suivant ces auteurs, 1 g, 7 de paranitrophénylhydrazine est dissous dans 20^{cc} d'alcool bouillant, et à cette solution chaude on ajoute 1 gr. d'aldéhyde. Par refroidissement on obtient une masse de cristaux brun orangé. On fait recristalliser dans l'alcool, et on recueille des aiguilles brun rouge, à reflets superficiels métalliques, fondant à 137°, et donnant à l'analyse les résultats suivants : N % trouvé : 18,14 ; calculé pour $C^{12} H^{15} N^3 O^2$: 18,03.

En accord avec ces indications, nous avons obtenu, à partir de la β propylacroléïne, et dans les mêmes conditions, un produit conforme à cette description et fusible à 139° (tube ouvert).

Le même mode opératoire, appliqué à la β hexylacroléïne nous a fourni au contraire un produit d'aspect tout autre, en houppes de fines aiguilles, de couleur jaune orangé clair, fusible à 113°-115°. Recristallisé dans l'acétone il fond à 113°.

Analyse : N % trouvé : 14,8

Calculé pour $C^{15} H^{21} O^2 N^3$: 15,3

Par contre la β éthylacroléïne ne fournit dans les mêmes conditions qu'un produit d'apparence complexe, fusible vers 115°, qui n'a pu être convenablement purifié par recristallisation.

Enfin, la β butylacroléïne ne donne par le même procédé qu'un produit fusible à 153°-154°, dont l'analyse

montre qu'il est constitué en majeure partie de la base paranitrophénylhydrazine.

N % trouvé : 26,6 : calculé pour $\text{NO}^2 \text{C}^6 \text{H}^4 \text{NH NH}^2$: 27,4

Acides β alcoylacryliques

Acide β éthylacrylique.

Pour oxyder la fonction aldéhyde terminale en respectant la double liaison, M. Delaby, avait déjà employé avec succès, dans le cas de l'éthylacroléine, la méthode d'oxydation par l'oxyde d'argent en milieu alcalin de MM. Delépine et Bonnet [23].

A une solution de 4 gr, 55 de nitrate d'argent dissous dans 30cc. d'eau, on ajoute 0 gr., 75 d'éthylacroléine, puis par 5cc toutes les 5 minutes et en agitant sans cesse, 110cc de solution de baryte 0,34 normale. Après un contact de 36 heures, on filtre pour séparer l'argent et l'oxyde d'argent. Le filtrat incolore est saturé de CO^2 . Il se produit d'abord un précipité de carbonate de baryum, que l'excès de CO^2 redissout peu à peu. On porte au bain-marie et concentre à 30cc. Le bicarbonate de baryum passe entièrement à l'état de carbonate insoluble. On laisse refroidir et on filtre. Le filtrat contient l'éthylacrylate de baryum soluble. On acidifie par l'acide chlorhydrique et on épuise à l'éther. On élimine le solvant et on obtient un résidu liquide, huileux, d'acide.

Cet acide β éthylacrylique avait été obtenu par Fittig et Mackensie [28] sous forme d'un produit cristallisé fondant à 7°-9°. Le produit obtenu par M. Delaby à partir de la β éthylacroléine ne cristallisait pas dans le chlorure de méthyle bouillant. Cependant l'analyse du sel d'argent donnait d'excellents résultats.

Une première opération nous a fourni le même résul-

tat qu'avait obtenu M. Delaby. Craignant que la non-cristallisation de l'acide n'eût pour cause la présence de traces d'acide propionique liquide, provenant de la coupure de la double liaison, nous avons fait une nouvelle expérience en ajoutant plus lentement la solution de baryte. Nous avons ainsi obtenu un acide solidifiable dans la glace et le sel, et fusible vers $+ 4^{\circ}$. Ce produit ne semble pas encore tout à fait pur. Le sel d'argent est obtenu facilement par action du nitrate sur la solution de β éthylacrylate de baryum. Sa faible solubilité dans l'eau chaude n'a pas permis de le purifier convenablement.

Analyse : Ag % trouvé : 51,50

Calculé pour $C^5 H^7 O^2 Ag$: 52,17

Acide β propylacrylique.

Par la méthode précédente nous avons obtenu à partir de la β propylacroléïne un acide cristallisé fusible à 32° - 33° .

Cet acide avait été déjà préparé par Fittig et Baker [27] sous forme d'aiguilles solubles dans l'éther de pétrole T_f : $32,7^{\circ}$ - $33^{\circ}1$ et par Curtius et Franzen [11] T_f : 32° - 33° .

Nous pouvons donc affirmer l'identité de notre β propylacroléïne préparée par synthèse, avec celle que Curtius et Franzen ont extraite des feuilles de plantes vertes. Il est bon de remarquer que la confusion n'est pas possible avec l'isopropylacroléïne qui fournirait l'acide isopropylacrylique, composé liquide [6] et dont le dérivé dibromé fond à 270° tandis que le dérivé dibromé de l'acide β propylacrylique, préparé par Fittig et Baker d'une part et Curtius et Franzen d'autre part fond à 71° - 72° .

Nous avons préparé le sel d'argent, insoluble dans l'eau chaude.

Analyse

Ag % trouvé : 50,0 Calculé pour $C^6 H^9 O^2 Ag$: 48,5

Acide β butylacrylique

Nous avons noté au cours de l'oxydation par la méthode précédente, le développement d'une odeur extrêmement délicate intermédiaire entre celle du champignon de couche et celle de la poire (l'action de l'eau de baryte seule ne reproduit pas cette odeur).

L'acide obtenu est liquide. (Il bout à 120° - 122° sous 11 mm.).

Le sel de baryum est peu soluble à froid. Le sel d'argent est pratiquement insoluble, à chaud ou à froid.

Analyse

Ag % trouvé : 46,0 Calculé pour $C^7 H^{11} O^2 Ag$: 43,9

Acide β hexylacrylique

Dans l'opération précédente, effectuée avec la β hexylacroléine, on remarque, après la concentration au bain-marie et la précipitation du carbonate de baryum que ce dernier est mêlé d'un précipité grumuleux blanc, se rassemblant facilement. On filtre, et on extrait du filtrat, par acidification et épuisement à l'éther, un acide liquide, qui fournit un sel d'argent dont l'analyse donne les résultats suivants :

Analyse

Ag % trouvé 45,0. — Calculé pour hexylacrylate : 41,0
pour heptanoate : 45,0

Il y a donc eu coupure de la double liaison et formation d'acide heptanoïque, dont le sel de baryum est soluble dans l'eau. Le précipité de carbonate de baryum

impur, traité, par l'acide chlorhydrique et épuisé à l'éther, fournit un nouvel acide, également liquide, dont le sel de baryum est insoluble. On ne peut donc pas l'utiliser pour obtenir le sel d'argent. Ce dernier a été préparé par saturation de l'acide à l'aide d'un excès d'ammoniaque et addition d'un excès de nitrate d'argent (l'hexylacrylate d'argent étant soluble dans un excès d'ammoniaque). Ce sel d'argent a été analysé :

Analyse

Ag % trouvé : 41,4. — Calculé pour hexylacrylate d'argent : 41,0.

Il semble donc que la double liaison de la β hexylacroléine soit plus fragile encore que celle des homologues inférieurs, ce qui est en accord avec la grande altérabilité de cet aldéhyde.

L'acide β hexylacrylique ainsi obtenu n'a pu être solidifié par refroidissement à -15° . Ce serait donc, d'après Bourguel [56], l'acide *cis*, le *trans* étant fusible vers $+1^{\circ}$.

Essais de coupure de la double liaison

Par oxydation violente on doit théoriquement transformer les β alcoylacroléines en C^n en acides saturés en C^{n-2} et acide oxalique. M. Delaby y est parvenu, dans le cas de l'alcool β éthylallylique par deux méthodes : emploi de l'acide nitrique concentré à froid et emploi du mélange sulfochromique à chaud en 6 h. La première méthode ne nous a pas permis de couper la liaison éthylénique de la β propylacroléine. Avec l'acide à 36° B, on n'obtient en effet qu'une réaction peu violente sans dégagement des vapeurs nitreuses, fournissant un liquide à odeur piquante, voisine de celle de l'aldéhyde, mais pas d'acide butyrique. Au contraire, l'oxydation sulfochro-

mique (bichromate de potassium, 9 gr. ; acide sulfurique, 9 gr. ; eau distillée, 90 cc. ; aldéhyde, 2 cc.), prolongée 8 heures au bain-marie, fournit un liquide qui, par épuisement à l'éther, donne un résidu acide à odeur faible d'acide butyrique. On estérifie par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool éthylique et on chauffe. Il se dégage une odeur caractéristique de butyrate d'éthyle. L'acide oxalique n'a pas été retrouvé.

Un essai de coupure de la double liaison de l'hexylacroléine par l'acide nitrique a également été négatif. L'aldéhyde se transforme en un autre produit odorant, colorant le réactif de Schiff en rouge, et qui n'a pas été identifié. Mais nous avons vu plus haut que la coupure de la double liaison avait été réalisée par action de l'oxyde d'argent en milieu alcalin, et l'acide heptanoïque caractérisé par analyse de son sel d'argent.

Etude des produits secondaires de l'oxydation des alcools β alcoylallyliques

Dérivé chromique : Nous avons vu que quand l'oxydation débutait à une température supérieure à $+ 5^{\circ}$, $+ 7^{\circ}$ il se produisait un abondant précipité d'aspect goudronneux, de couleur brun noirâtre, qui retient énergiquement l'aldéhyde. Ce produit essoré, lavé à l'éther puis à l'eau, prend l'aspect d'une poudre amorphe, sèche, de couleur brun tabac, d'odeur voisine de celle de l'aldéhyde.

Cette réaction accessoire augmente d'importance avec le poids moléculaire de l'aldéhyde. Dans le cas de la β hexylacroléine, même à froid, on ne peut l'éviter totalement.

Nous n'avons pas pu élucider la constitution de ce

produit. Il ne contient pas d'acide sulfurique. Chauffé à sec vers 200°, il passe brusquement du brun au vert-gris, sans fondre, en même temps que des vapeurs se dégagent. Ces vapeurs condensées donnent un liquide d'odeur très voisine de celle de l'aldéhyde non saturé correspondant, mais colorant le réactif de Schiff en rouge, à chaud, ou à froid en 48 h. Il semble donc s'agir d'un aldéhyde saturé. Si on continue de chauffer, le produit devient noir, puis vert sombre, par calcination et on obtient un résidu de sesquioxyde de chrome.

Analyse du dérivé chromique provenant de la préparation de la β propylacroléine.

Cr ³ O ³ % dans le produit brun initial.....	49,2
dans le produit vert gris interméd.	67,3

Perte de poids par départ d'aldéhyde (passage du brun au vert) : 26,9 %.

Analyse du dérivé provenant de la préparation de la
 β hexylacroléine.

Cr ² O ³ % dans le produit initial.....	47,6
dans le produit final	60,3

Un autre échantillon de ce produit, préparé dans des conditions différentes donne :

Cr ₂ O ₃ % dans le produit initial.....	34,4
dans le produit final	61,4

Il semble donc que la quantité d'aldéhyde combiné soit variable suivant les conditions de l'opération, mais que la composition du produit vert soit fixe. Ce produit ne semble être ni l'oxalate normal de chrome ni un sel organique (qui donnerait une teneur en chrome bien inférieure).

*Fractions supérieures de la distillation de la solution
éthérée d'alcoylacroléine*

Dans la préparation de la β propylacroléine, après distillation de l'aldéhyde, on a un résidu de point d'ébullition beaucoup plus élevé, représentant 10 % environ de l'alcool mis en œuvre. Ce résidu a été émulsionné dans la soude diluée et épuisé à l'éther. La solution éthérée fournit par distillation un produit bouillant à 170°-175° (β propylacroléine 150°) d'odeur voisine de celle de la β propylacroléine, mais non piquante, colorant le réactif de Schiff en violet, réduisant le nitrate d'argent ammoniacal. Il s'agit donc vraisemblablement d'un aldéhyde non saturé de poids moléculaire plus élevé. Son identification n'a pu être faite. (Le rendement est d'environ 3 % de la réaction totale).

La solution sodique acidifiée et épuisée à l'éther donne un mélange d'acides dont une partie est insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans l'éther, et se présente sous forme d'un liquide épais brun, à odeur de quinquina, à réaction fortement acide, qui n'a pu être identifié. La partie soluble dans l'éther de pétrole fournit au contraire des cristaux fusibles à 33° d'acide β propylacrylique (Le rendement est d'environ 0,5 %).

On obtient des résultats analogues avec les résidus de préparation des autres β alcoylacroléines. Le résidu de la β butylacroléine fournit 3 % environ d'acide β butylacrylique bouillant vers 130° sous 18 mm. et dont le sel d'argent donne à l'analyse :

Analyse

Ag % trouvé : 47,2. Calculé : 46,0 pour le butylacrylate
51,6 pour le valérate

Le résidu de la préparation de la β hexylacroléine

fournit un acide liquide, même à - 15°, dont le sel d'argent a été analysé.

Analyse

Ag % trouvé : 40,0. Calculé : 41,0 pour l'hexylacrylate
45,0 pour l'heptanoate

Il semble donc qu'à côté de l'alcoylacroléine on obtienne toujours un peu d'acide β alcoylacrylique, mais que la double liaison soit respectée. Par contre il se forme certainement un ou plusieurs autres aldéhydes plus complexes.

Stabilité et conditions d'altération des β alcoylacroleïnes

Les aldéhydes β éthyl-, β propyl- et β butylallyliques distillent à la pression atmosphérique sans décomposition ; les termes supérieurs doivent être distillés sous pression réduite.

D'autre part, aucun des cinq aldéhydes préparés ne donne lieu aux mêmes polymérisations que l'acroléine : on n'observe ni la prise en masse aboutissant à un gel, ni la précipitation de composés solides blancs du type disacryle [37].

Par contre, ces aldéhydes s'altèrent plus ou moins rapidement (quelques heures pour la β hexylacroléine, quelques jours à quelques semaines pour les autres). Il y a d'une part, oxydation de la fonction aldéhyde aboutissant à l'acide β alcoylacrylique correspondant, d'autre part et pour une proportion moindre, coupure de la double liaison. C'est ainsi que la β propylacroleïne, après quelques semaines, se souille d'acide β propylacrylique *cis* (solide, cristallisé Tr 33°) et d'un peu d'acide butyrique reconnaissable à son odeur). De plus, il y a formation d'un produit liquide visqueux, à température d'ébulli-

tion beaucoup plus élevée, d'odeur de quinquina et qui donne la réaction violet-bleu par le réactif de Schiff. Il s'agit donc vraisemblablement d'un aldéhyde éthylénique de polymérisation.

L'hexylacroléine est beaucoup plus rapidement altérable que les autres, comme le montrent les résultats suivants de combustions effectuées à des intervalles de temps croissants après la préparation :

Temps écoulé	C %	H %
2 heures :	74,4	11,2
18 heures :	73,8	11,0
36 heures :	71,6	11,0
4 jours :	71,2	10,9

Calculé pour $\begin{cases} \text{C}^6\text{H}^{13} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH} & \text{C \% } 69,2 & \text{H \% } 10,3 \\ \text{C}^6\text{H}^{13} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO} & \text{C \% } 77,1 & \text{H \% } 11,5 \end{cases}$

Le 4^e jour cet aldéhyde est d'ailleurs fortement acide au tournesol. D'autre part, un échantillon d'hexylacroléine conservé deux mois en flacon à demi plein est distillé sous pression réduite. Il passe seulement 40 % de produit de 110 à 120 sous 35 mm. Ce produit a une odeur beaucoup plus piquante que celle de l'aldéhyde initiale, et donne avec le réactif de Schiff une couleur rouge pourpre, ne virant au violet ni à chaud, ni à froid en 24 h. C'est seulement au bout de 48 h. qu'une coloration violette apparaît. Il est donc manifeste que la plus grande partie de ce produit diffère de la β hexylacroléine.

Nous avons tenté en vain de stabiliser ces aldéhydes par addition d'alcool éthylique absolu (méthode de Sornet [48]). C'est ainsi que 5 gr. 60 de butylacroléine ont été additionnés de 2 gr. 30 d'alcool absolu. Il y a un léger échauffement (de 17° à 20°). Cet aldéhyde jaunit lentement à la lumière, comme en l'absence d'alcool.

Après deux ans, on le distille. On obtient un résidu aussi important et de même nature que celui que fournit l'aldéhyde non stabilisé.

Action des alcalis

La β propylacroléïne émulsionnée dans une solution aqueuse de soude (lessive de soude au 1/10^e) se transforme en une heure en un produit soluble dans l'éther, à odeur rappelant celle de la camomille romaine sèche. Ce produit colore le réactif de Schiff en rouge franc à chaud, ce qui semble correspondre à un aldéhyde saturé tandis que le permanganate de potassium est immédiatement décoloré à froid, en milieu neutre. L'étude de ce produit n'a pas été poussée plus loin.

La β butylacroléïne se comporte de la même manière et donne un produit analogue d'odeur voisine.

La β hexylacroléïne donne un produit à odeur de tilleul, colorant le réactif de Schiff en rouge violet à froid, rouge vif à chaud, et violet bleu après 24 h. à froid (tandis que la β hexylacroléïne donne la coloration bleu indigo à chaud).

F. - Condensation des β alcoylacroléïnes avec les organomagnésiens mixtes

Passage aux alcools α β éthyléniques



Dans la préparation des vinylalcoylcarbinols, on peut remplacer l'acroléïne par une alcoylacroléïne, de manière à obtenir un alcool de formule $R - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH} - R'$. Plusieurs auteurs ont déjà montré que cette réaction était réalisable à partir de l'aldéhyde crotonique (méthylacroléïne) qui conduit aux propénylalcoylcarbinols. En particulier, Delaby et Morel [20 bis] ont obtenu

les homologues méthylé, éthylé, propylé avec des rendements de 66,75 et 65 % : les fractions supérieures sont peu abondantes dans ces condensations avec l'aldéhyde crotonique.

Il était intéressant de voir si la réaction pouvait s'étendre aux homologues supérieurs de l'acroléine que nous avons préparés. Nous n'avons pu tenter l'expérience avec l'hexylacroléine en raison de sa grande altérabilité qui ne permettrait de l'avoir très pure que si on en préparait des quantités importantes. Nos essais ont porté sur la propylacroléine. Cet aldéhyde, dès sa préparation, a été mis en solution dans 10 fois son volume d'éther anhydre contenant 1 gr. d'hydroquinone pour 60 gr. d'aldéhyde. Cette solution a été versée goutte à goutte dans la solution éthérée de bromure de propylmagnésiums, exactement dans les conditions que nous avons décrites à propos des vinylalcoylcarbinols. La chute de chaque goutte de solution d'aldéhyde dans le magnésium provoque l'apparition d'un précipité vert pomme vif, soluble par agitation. La décomposition par l'eau a lieu comme d'ordinaire. On épuise à l'éther et la solution éthérée donne un résidu qui, sous pression réduite bout à 96°-100° sous 35 mm. Rien ne passe avant, ni après. Le rendement s'élève à 75 % environ. Il reste un faible résidu solide. Le composé obtenu est le propylpenténylecarbinol.

Propylpenténylecarbinol — Nonèn-4-5-ol-6



$T_{\text{eb}} : 96^\circ - 100^\circ$ sous 35^{mm} $D_4^{15} = 0,839$

$N_D^{20} = 1,4405$ RM — trouvée 44,8 ; calculée 44,6

Analyse. — Subst : 0,2024 ; H²O : 0,2313 ; CO² : 0,5570

Trouvée C % 75,0 H % 12,7

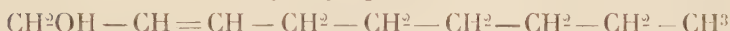
Calculé pour C⁹H¹⁸O : 76,0 12,7

Il est probable que cette réaction est généralisable, et fournit une méthode de préparation des alcools



Remarque. — Nous avons préparé trois alcools éthyléniques en C⁹ isomères : un primaire et deux secondaires.

1) L'alcool β hexylallylique :



2) Le vinylhexylcarbinol :



3) Le propylpenténylcarbinol :



Il est intéressant de remarquer que l'odeur varie beaucoup de l'un à l'autre de ces 3 isomères :

L'alcool (1) est très peu odorant, beaucoup moins que l'alcool saturé correspondant : la double liaison en $\alpha \beta$ diminue le parfum au lieu de l'exalter. Le vinylhexylcarbinol (2) est au contraire très odorant (odeur de champignon et de fromage de gorgonzola). Le propylpentényl carbinol a un parfum plus désagréable en petite quantité (rappelle l'huile de ricin), plus agréable en grandes quantités (rappelle les esters amyliques avec un fond d'odeur de citronnelle).

TROISIÈME PARTIE

ROLE BIOLOGIQUE DES β ALCOYLACROLÉINES DANS LES PLANTES VERTES

I. - Existence de la β propylacroléine dans les parties vertes des plantes à chlorophylle

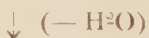
En 1912, Curtius et Franzen entreprirent [11] après différents auteurs, l'étude des aldéhydes extraits des feuilles vertes par distillation en présence d'eau. Le distillat, traité par le méthanitrobenzoylhydrazide leur fournit un produit de condensation insoluble qui correspond à la formule : $C^3H^7 - CH = CH - CH = N - NH - CO - C^6H^4 - NO^2$. Après avoir purifié ce produit, ils le décomposent par l'acide sulfurique au $1/5^\circ$ bouillant et entraînent à la vapeur l'aldéhyde libéré, qui est la β propylacroléine : 1 kg de feuilles de charme (Hainbuche) contiennent 0 gr. 125 de cet aldéhyde. Il est caractérisé par oxydation en acide β propylacrylique, composé déjà connu, fusible à 33° , donnant un sel d'argent normal, et fournissant, par fixation d'une molécule de brome sur sa double liaison, l'acide $\alpha \beta$ dibromocaproïque, également connu, fusible à $71-72^\circ$. Enfin Curtius et Franzen ont décrit et analysé les paranitrophénylhydrazone et méthanitrobenzoylhydrazone de cet aldéhyde.

Ces auteurs ont de plus caractérisé la β propylacroleïne dans le distillat des feuilles des plantes suivantes :

Châtaignier, Chêne, Peuplier, Orme, Aulne blanc
Aulne glutineux, Bouleau, Hêtre, Marronnier d'Inde.
Frêne, Robinier faux-acacia, Noyer, Erable plane, Noisetier, Lilas, Sureau noir, Sureau rouge, Framboisier, Vigne, Podagraire, Persicaire, Pervenche, Lupin, Trèfle
Fougère aigle. La présence de cet aldéhyde dans les feuilles paraît donc générale, puisqu'il ne fait défaut dans aucune des plantes étudiées, qui avaient été choisies au hasard.

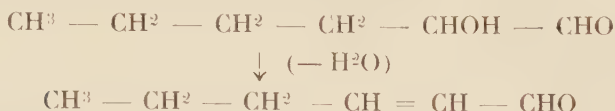
II. — Hypothèses de Curtius et Frauzen sur l'origine de la β propylacroleïne

Les auteurs précités regardent donc la β propylacroleïne comme un principe immédiat important des plantes vertes. Comme il s'agit d'un corps à molécule linéaire en C^6 , ils envisagent sa formation possible à partir du glucose, et proposent le schéma suivant :



Il y aurait ainsi successivement déshydratation, hydratation, déshydratation et hydrogénéation, pour remplacer chacun des quatre premiers oxydrides alcooliques

par un atome d'hydrogène. Ensuite une seule déshydratation fournirait la β propylacroléine :



Plusieurs des corps intermédiaires, en particulier le méthylpentose, l'éthyltétrose et des dérivés de ce dernier, sont des constituants naturels de certaines plantes. (Mais toutefois leur existence n'est nullement générale).

III. — Rôle biologique attribué à la β propylacroléine

Curtius et Franzen sont ainsi amenés à considérer la β propylacroléine comme un produit intermédiaire constant de la transformation des sucres en des substances moins oxygénées, qui pourraient être les acides des graisses. On sait, en effet, depuis longtemps, que les sucres peuvent se transformer en graisses (en particulier au moment de la maturation des graines oléagineuses) et que la transformation inverse s'effectue également (en particulier dans la germination de ces graines).

Nos auteurs exposent trois hypothèses à ce sujet :

La première est empruntée à Emil Fischer (*Organische Synthese und Biologie*, Berlin (1908) Julius Springer), d'après qui la réduction subie par le glucose serait analogue à celle qui s'opère dans la fermentation alcoolique, le mécanisme restant inconnu.

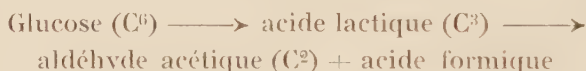


Cette hypothèse a ceci de séduisant que les acides les plus répandus sont justement ceux en C^{18} (stéarique, et oléique). Curtius et Franzen admettent que les autres acides puissent aussi se former par condensation d'autres

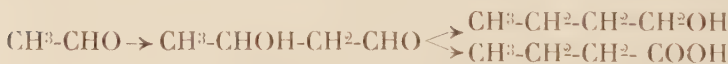
sucres que les hexoses. Mais il font à la théorie de Fischer le reproche de permettre, par condensation d'hexoses et de pentoses par exemple, la formation d'acides à nombre impair d'atomes de carbone, qu'on croyait à cette époque toujours absents des végétaux. Cette objection tombe aujourd'hui, puisqu'on connaît des acides en C^{2n+1} .

La deuxième hypothèse est celle de Buchner et Meisenheimer [7] qui ont montré que la fermentation butyrique du glycérol transformait ce corps (en C^3) en acide butyrique et butanol (en C^4), avec production accessoire d'alcool éthylique, aldéhyde acétique, acides formique et lactique, anhydride carbonique et hydrogène.

Ils interprètent alors la fermentation butyrique du glucose de la manière suivante :



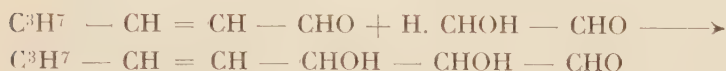
Cet aldéhyde acétique s'aldolise, et l'aldol peut se transformer, soit en acide butyrique, soit en alcool butylique.



Dans cette théorie, c'est par aldolisations successives que se constitueraient, à partir de l'aldéhyde acétique tous les acides gras linéaires. Mais seuls les acides à nombre pair d'atomes de carbone peuvent se former de cette manière, ce qui fait préférer par Curtius et Franzen cette théorie à la précédente. Ils remarquent toutefois que d'après la règle de Lieben, l'aldolisation devrait se faire en α , et qu'on obtiendrait alors des acides à chaîne ramifiée. Mais ils répondent à cette objection en signalant le travail de H. S. Raper [42]

d'après lequel la règle de Lieben ne s'applique pas aux aldéhydes possédant une fonction alcool en α .

Enfin la troisième théorie sur la formation des acides gras est celle de Curtius et Franzen eux-mêmes, dans laquelle intervient la β propylacroléine. Ils supposent que cet aldéhyde se condense par aldolisation avec l'aldéhyde glycolique.



qui, par le même processus qu'ils utilisaient pour passer du glucose à la β propylacroléine, conduit à un acide gras linéaire en C^8 . Avec plusieurs molécules d'aldéhyde glycolique, on obtient de même les acides $\geq \text{C}^8$. Dans cette théorie, comme dans la précédente, seuls les acides à nombre pair d'atomes de carbone peuvent se former.

Ainsi, pour Curtius et Franzen, c'est un processus unique qui provoquerait d'abord la formation de β propylacroléine aux dépens du glucose, ensuite la transformation des produits d'aldolisation de cet aldéhyde en acides. Ce rapprochement n'est nullement en accord avec les données physiologiques expérimentales : En effet, Reinke et Krätschma [52] ont montré que les distillats de plantes vertes conservées un certain temps à l'obscurité ne renfermaient plus d'aldéhydes, tandis que ces derniers réapparaissaient par exposition des plantes à la lumière. Il existe donc une liaison au moins indirecte entre l'insolation et la production d'aldéhydes. Au contraire de nombreuses observations ont montré que dans la feuille verte, les acides se formaient et s'accumulaient à l'obscurité seulement, tandis qu'ils disparaissaient à la lumière. Les deux réactions semblent donc de nature tout à fait différente.

IV. — Existence d'autres alcoylacroléïnes dans les feuilles vertes

Postérieurement aux travaux dont nous venons de parler, Curtius et Franzen [13] ont fait l'analyse qualitative du mélange d'acides, d'aldéhydes et d'alcools obtenu par distillation des feuilles fraîches de charme en présence d'eau.

Ils y ont décélé la présence des corps suivants :

1° Acides : formique, acétique, β propylacrylique et homologues supérieurs de ce dernier.

2° Alcools : β méthylallylique, β éthylallylique, β propylallylique.

3° Aldéhydes : acétique, butyrique, n. valérique : β propylacroléïne et ses homologues supérieurs jusqu'au terme en C⁹ (Ces aldéhydes n'ont pas été obtenus à l'état de pureté, ni caractérisés directement, mais seulement transformés par oxydation en acides caractérisables).

Il résulte de ce travail que, au moins chez certaines plantes, plusieurs des homologues de la β propylacroléïne existent normalement dans la feuille verte, à côté des alcools et des acides qui leur correspondent. Il n'est donc plus possible de faire de la β propylacroléïne un pivot exclusif de la transformation des oses en acides gras. Il reste toutefois que cet aldéhyde est le plus abondant, et que lui seul a pu être caractérisé isolément avec certitude dans *tous* les végétaux étudiés.

V. — Hypothèse de la formation des β alcoylacroléïnes à partir des produits de la fermentation anaérobie du glucose

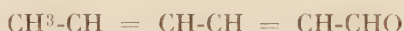
Le processus de passage du glucose à la β propylacroléïne envisagé par Curtius et Franzen perd de son

intérêt, puisqu'il semble bien difficile de faire dériver, d'une manière analogue, les homologues supérieurs de la β propylacroleïne de sucres homologues supérieurs du glucose. De plus, le mécanisme proposé d'hydratation-déshydratation, puis réduction, semble peu vraisemblable. Toutes les recherches effectuées depuis s'accordent au contraire avec l'hypothèse de Meisenheimer et Buchner, suivant laquelle on passerait du glucose aux acides en C^4 par l'intermédiaire de corps en C^2 . Dans le cas analogue de la transformation du glucose en acide citrique par le *Citromyces*, Mazé [35] a démontré d'une manière certaine qu'il y avait d'abord fermentation alcoolique du glucose, et que l'acide citrique se constituait secondairement à partir de l'alcool éthylique formé. En effet la même moisissure, en l'absence de glucose, peut se nourrir d'alcool pour élaborer cet acide citrique.

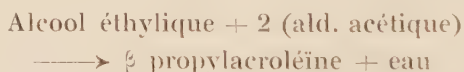
Il semble difficile à première vue d'admettre qu'un tel processus de réduction profonde du glucose par respiration anaérobie des cellules végétales puisse exister normalement dans la feuille insolée, en présence de l'excès d'oxygène résultant de l'activité chlorophyllienne. Mais cette objection s'affaiblit devant les travaux récents de Thomas [50] qui a montré, sur la pomme de terre, que la respiration anaérobie subsistait, même en milieu très oxygéné, quand l'atmosphère était riche en anhydride carbonique (50 %), et que dans ce cas, au lieu de fournir surtout de l'alcool éthylique, la fermentation alcoolique fournissait surtout de l'aldéhyde acétique. Or ces conditions de forte concentration en acide carbonique semblent être réalisées, au moins en certains points de la cellule, si on admet avec Baly [1] [26] qu'il existe une adsorption intense du gaz carbonique

par les chloroplastides. De plus Neuberg [55] a isolé sous forme de combinaison bisulfite l'aldéhyde acétique provenant de la fermentation alcoolique. Enfin nous avons vu plus haut que Curtius et Franzen [13] avaient rencontré l'aldéhyde acétique dans la feuille de charme. Plus récemment Mazé [34] a caractérisé l'alcool éthylique et l'aldéhyde acétique dans les feuilles vertes de toutes les plantes (une vingtaine) qu'il a examinées. Leur existence, dans la feuille fraîche est donc tout à fait générale, comme celle de la β propylacroléine.

Nous sommes donc en mesure de préciser maintenant l'hypothèse de Buchner et Meisenheimer de la manière suivante : Par aldolisation, deux molécules d'aldéhyde acétique donneraient $\text{CH}^3\text{-CHOH-CH}^2\text{-CHO}$ (qui se transformerait facilement en méthylacroléine). La fixation d'une nouvelle molécule d'aldéhyde acétique fournirait, après déshydratation :



Cet aldéhyde ne diffère de la β propylacroléine que par une double liaison supplémentaire, qui pourrait se trouver saturée par l'hydrogène provenant de la déshydrogénation d'une molécule d'alcool éthylique, ce qu'on peut exprimer en écrivant globalement la réaction de la manière suivante :



Il reste évidemment à soumettre cette hypothèse à une vérification expérimentale.

Les homologues supérieurs pairs de l'acroléine pourraient dériver de la condensation d'un plus grand nombre de molécules d'alcool éthylique et d'aldéhyde acéti-

qué. Mais les homologues impairs ne pourraient se former que par condensation avec un aldéhyde (ou alcool) en C^3 (dont l'existence dans les feuilles n'a jamais été signalée jusqu'à présent), ou en C^5 (comme le pentanal, signalé par Curtius et Franzen dans la feuille de charme).

Le travail de H. S. Raper [42] rend vraisemblable ces hypothèses, puisqu'il apporte la preuve expérimentale de la production de chaînes linéaires par condensation d'un grand nombre des molécules d'aldéhyde acétique, la règle de Lieben ne s'appliquant pas aux aldéhydes-alcool 1. 2.

VI. — Hypothèses sur l'utilisation des β alcoylacroléines par la plante

Curtius et Franzen n'ont envisagé qu'une seule utilisation éventuelle de ces aldéhydes : leur transformation en acides gras. Cette hypothèse ne paraît nullement s'imposer à priori, puisque, sur les vingt-sept plantes examinées par eux, une seule, le noyer, élabore des quantités importantes de corps gras. Les autres n'en renferment, comme toutes les plantes vertes, que des traces, sous forme soit d'émulsion cytoplasmique, soit de constituants de la cuticule épidermique. Il est évident que si la théorie de Curtius et Franzen est justifiée, on doit trouver une corrélation entre la richesse d'une plante en β propylacroléine et sa richesse en graisse. Il est donc intéressant de rassembler en un tableau les chiffres fournis par ces auteurs [11], indiquant les poids de m. nitrobenzoylhydrazone de la β propylacroléine obtenus à partir de 1 kg. de feuilles fraîches.

Charme	0 gr. 45	Aulne	0 gr. 073
Vigne	0 gr. 35	Sureau	0 gr. 060
Chataignier . . .	0 gr. 29	Framboisier . .	0 gr. 059
Fougère aigle . .	0 gr. 19	Marronnier d'I.	0 gr. 032
Erable plane . .	0 gr. 15	Lupin	0 gr. 027
Bouleau blanc . .	0 gr. 14	Trèfle	0 gr. 024
Hêtre	0 gr. 14	Saule	0 gr. 022
Chêne	0 gr. 11	Noisetier	0 gr. 0066
Noyer	0 gr. 08		

On voit que la teneur en β propylacroléine des feuilles de charme est 5 fois plus grande que celle des feuilles de noyer, et 70 fois plus grande que celle des feuilles de noisetier.

Il est surprenant que Curtius et Franzen n'aient pas dosé l'aldéhyde dans des plantes à huile, comme l'olivier et le colza.

En l'absence de renseignements plus précis, on peut avec tout autant de vraisemblance voir dans les β alcoylacroléines des matières premières de formation de certaines essences. En effet les β propyl, β butyl, β isoamyl et β hexyl-acroléines ont des odeurs pénétrantes, qui se modifient très facilement en présence de réactifs divers, ce qui indique une grande plasticité de ces molécules. L'étude de ces transformations, qui dans certains cas sont probablement des cyclisations, aboutissant à des alcools ou aldéhydes terpéniques, n'a pu être entreprise par nous. Mais nous avons pu observer qualitativement les conditions de formation de produits à odeurs voisines de celles du tilleul, de la camomille, de l'angélique, du citron, du quinquina ; Il n'est donc pas absurde d'envisager la possibilité de réactions inverses de celles qu'ont étudié Ciamician et Silber [8] et qui les conduisent, d'aldéhydes ou alcools terpéniques, à des aldéhydes

éthyléniques, par hydratation sous l'influence de la lumière.

Il serait donc intéressant d'essayer de réaliser le passage par voie chimique des β alcoylacroleïnes aux cyclohexanones, et des produits d'aldolisation des β alcoylacroleïnes à des alcools terpéniques. D'autre part il faudrait entreprendre la recherche de ces aldéhydes dans les parties vertes des plantes à essences, pour voir si une corrélation existe entre la présence de ces deux types de composés.

VII. — Sur la caractérisation de l'aldéhyde formique dans les plantes vertes

Dans l'hypothèse de Boussingault, développée par Baeyer, l'aldéhyde formique serait le produit intermédiaire de la transformation du système (CO_2 , H_2O) en glucides, au cours de l'assimilation chlorophyllienne. De très nombreuses recherches, dont nous n'établirons pas la liste, ont eu pour but la caractérisation de cet aldéhyde formique dans les plantes. Des résultats contradictoires ont été obtenus. Les seuls travaux qui aient établi d'une manière indiscutable la présence de l'aldéhyde formique dans les feuilles, sont ceux de Curtius et Franzen [12] qui utilisent la transformation de cet aldéhyde en acide formique par oxydation.

Curtius et Franzen ont montré ainsi que dans les feuilles de charme (Hainbuche) on rencontrait seulement 0 mgr. 86 d'aldéhyde formique par kgr. de feuilles (c'est-à-dire 150 fois moins que de propylacroléine).

Sabalitschka et Riesenberga [45] attribuent l'incertitude de beaucoup de recherches à l'emploi, pour la caractérisation de l'aldéhyde formique dans le distillat des feuilles vertes, du réactif de Schiff, dont ils considè-

rent les résultats comme douteux. Il nous est facile d'expliquer la méprise de certains auteurs : tous les aldéhydes saturés donnent avec le réactif de Schiff une coloration rouge. Seul l'aldéhyde formique donne une coloration violet foncé ; mais les alcoylacroléines donnant une coloration violet bleu, un mélange quelconque d'aldéhydes contenant les alcoylacroléines donne tout naturellement une coloration violet foncé très analogue à celle que fournirait l'aldéhyde formique pur. Il est donc bon de mettre en garde les naturalistes contre la prétendue caractérisation de l'aldéhyde formique par cette méthode.

CONCLUSIONS

1° Nous proposons dans ce travail une méthode générale de préparation des β alcoylacroléines, de formule $R-CH = CH-CHO$, à partir des alcools β alcoylallyliques, obtenus eux-mêmes par isomérisation des vinylalcoylcarbinols, par l'intermédiaire des esters bromhydriques et acétiques. Le rendement en β alcoylacroléine par rapport au vinylalcoylcarbinol correspondant est de 25 %.

2° Nous avons mis au point une méthode de déshydrogénation catalytique de l'alcool allylique, en présence de quinone, avec le cuivre comme catalyseur. A la pression atmosphérique et à 250°, on obtient l'acroléine avec un rendement de 40 à 43 %. Cette méthode étendue aux homologues supérieurs, n'a fourni que des traces de β alcoylacroléines.

3° A l'aide d'un mélange sulfochromique très concentré, agissant à basse température et pendant un temps court, nous avons pu au contraire préparer avec un rendement satisfaisant (50 %) les β alcoylacroléines à partir des alcools correspondants. La même technique a été appliquée avec succès à la préparation des vinylalcoylcétones à partir des vinylalcoylcarbinols.

4° Nous avons ainsi isolé les β éthyl-, β propyl-, β butyl-, β isoamyl- et β hexylacroléines. Nous avons identifié la β propylacroléine avec l'aldéhyde extrait par Curtius et Franzen d'un grand nombre de plantes vertes.

5° Nous avons étudié quelques propriétés de ces aldéhydes, en particulier leur action sur le réactif de

Schiff, préparé leurs semicarbazones et vérifié leur constitution par passage aux acides β alcoylacryliques et aux acides formés par coupure de la chaîne au niveau de la double liaison.

6° Nous avons montré que les β alcoylacroléines pouvaient comme l'acroléine se condenser avec les bromures d'alcoyl-magnésium, pour donner, après action de l'eau, les alcools secondaires α β éthyléniques de formule générale $R-CH = CH-CHOH-R$. Nous avons préparé ainsi le propyl-penténylcarbinol $C^3 H^7-CH = CH-CHOH-C^3 H^7$.

7° Nous avons passé en revue et discuté les hypothèses relatives à l'origine et au rôle de la β propylacroléine et de ses homologues dans les plantes vertes.

Les corps nouveaux suivants ont été préparés :

Vinylhexylcarbinol
Bromure de β hexylallyle
Acétate de β hexylallyle
Alcool β hexylallylique
 β butylacroléine
 β hexylacroléine
Semicarbazone de la butylacroléine
Semicarbazone de l'hexylacroléine
Propylpentényl carbinol

Nous avons de plus préparé, à partir de l'alcool amylique de fermentation, la suite des dérivés, allant du vinylisoamylecarbinol à la β isoamylacroléine.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
BÉHAL.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. C. BALLY. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* [A], **116** (1927), pp. 197, 212, 219.
C. C. BALLY. — *Proc. Roy. Soc. Lond.* [A], **122** (1929), p. 393.
- [2] BAUDRENGHIEN. — *Bull. Soc. chim. Belg.*, **31** (1922), p. 160.
- [3] » » » **32** (1923), p. 337.
- [3 bis] BLAISE ET MAIRE. — *Bull.* [4], **3** (1908), p. 270.
- [4] BOUIS. — *Ann. Chim.* [10], **9** (1928), p. 402.
- [5] BOUVEAULT. — *Bull.* [4], **3** (1908), p. 123.
- [6] BRAUN. — *Monat.* **17** (1896), p. 213.
- [7] E. BUCHNER ET J. MEISENHEIMER. — *Ber.* **41** (1908), p. 1410.
- [8] G. CIAMICIAN ET P. SILBER. — *Ber.* **41** (1908), p. 1071.
- [9] L. CLAISEN ET E. TIETZE. — *Ber.*, **59** (1926), p. 2344.
- [10] COURTOT ET PIERRON. — *C. R.*, **188** (1929), p. 1501.
- [11] CURTIUS ET FRANZEN. — *Lieb. Ann.*, **390** (1912), p. 89.
- [12] » » *Ber.*, **45** (1912), p. 1715.
- [13] » » *Lieb. Ann.*, **404** (1914), p. 93.
- [14] R. DELABY. — *C. R.*, **176** (1923), p. 1898.
- [15] » *Ann. Chim.* [9], **20** (1923), p. 33.
- [16] » » » p. 196.
- [17] » » » p. 275.
- [18] » *C. R.*, **181** (1925), p. 722.
- [19] » *C. R.*, **182** (1926), p. 140.
- [20] R. DELABY ET DUMOULIN. — *C. R.*, **180** (1925), p. 1277.
- [20 bis] R. DELABY ET G. MOREL. — *Bull.* [4], **39** (1926), p. 221.
- [21] M. DELÉPINE. — *Ann. Chim.* [8], **46** (1909), p. 136.
- [22] » *Ann. Chim.* [8], **20** (1910), p. 389.
- [23] M. DELÉPINE ET P. BONNET. — *Bull.* [4], **5** (1909), p. 879.
- [24] DOURIS. — *Th. Doct. Sc. Paris* (1913).
- [25] DUMOULIN. — *Th. Doct. Ph. Paris* (1927).
- [26] G. EMSCHWILLER. — *Bull.* [4], **49** (1931), p. 1167.
- [27] R. FITTIG ET C. F. BAKER. — *Lieb. Ann.*, **283** (1894), p. 118.
- [28] R. FITTIG ET J. MACKENSIE. — *Lieb. Ann.*, **283** (1894), p. 85.
- [29] R. FITTIG ET A. SCHNEEGANS. — *Lieb. Ann.*, **227** p. 80.

- [30] FRANÇOIS et BOISMENU. — *Journ. Ph. et Chim.* [7], **41** (1915), p. 52.
- [31] L. P. KYRIAKIDES. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, **36** (1914), p. 530.
- [32] Ad. LIEBEN. — *Monat.*, **43** (1892), p. 519.
- [33] LOCQUIN et HEILMANN. — *Bull.* [4], **45** (1929), pp. 869, 873, 877, 884.
- [34] A. MAZÉ. — *C. R.*, 171 (1920), p. 1391.
- [35] A. MAZÉ et A. PERRIER. — *Ann. Inst. Past.*, **48** (1903), p. 553. **23** (1909), p. 830.
- [36] J. MEISENHEIMER et J. LINK. — *Lieb. Ann.*, **479** (1930), p. 211.
- [37] Ch. MOUREU. — *Ann. Chim.* [9], **45** (1921), p. 160.
- [38] Ch. MOUREU et A. LEPAPE. — *C. R.*, **469** (1919), p. 885.
- [39] Ch. MOUREU et MIGNONAC. — *Bull.* [4], **29** (1921), p. 88.
- [40] W. H. PERKIN. — *Ber.*, **15** (1882), p. 2802 ; **16** (1183), p. 210.
- [41] Ch. PRÉVOST. — *C. R.*, **487** (1928), p. 1053. — *Ann. Chim.* [10], **10** (1928), pp. 124, 147.
- [42] H. S. RAPER. — *Journ. Chem. Soc. Lond.*, **91** (1907), p. 1831.
- [43] T. ROSENTHAL. — *Lieb. Ann.*, **233** (1886), p. 36.
- [44] H. RUPE, M. RONUS, W. LOTZ. — *Ber.*, **35** (1902), p. 4268.
- [45] Th. SABALITSCHKA et H. RIESENBERG. — *Biochem. Zeit.*, **145** (1924), p. 373.
- [46] *Schimmel Ber.* (1918) April, Oktober, p. 40.
- [47] M. SOMMELET. — *Bull.* [4], **1** (1907), p. 409.
- [48] SORNET. — *Rev. Chimie Indust.*, **38** (1929).
- [49] A. THALBERG. — *Monat* **19** (1898), p. 154.
- [50] THOMAS. — *Biochem. Journ.* **19** (1925), p. 927.
- [51] A. WOHL et M. S. LOSANITSCH. — *Ber.* **41** (1908), p. 3621.
- [52] REINKE et KRATSCHMAR. — *Untersuchungen a. d. botan. Labor. der Univers. Gottingen* [IV] **61** (1883).
- [53] SABATIER et SENDERENS. — *Ann. Chim.* [8] **4** (1903), p. 463.
- [54] KAUM et MARVEL. — *Journ. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), p. 299.
- [56] BOURGUEL. — *Bull.* [4] **45** (1929), p. 1067.

Michel PIGELET, impr., 31. rue Saint-Georges, Paris. — 7616-3-32

